



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS E NUTRIÇÃO

**IDENTIFICAÇÃO DO PERFIL DE VOLÁTEIS E
CARACTERIZAÇÃO DE SEUS IMPACTOS ODORÍFEROS
EM *WATER PHASE* E ESSÊNCIAS NATURAIS DE CAJU
(*Anacardium occidentale* L.)**

KARINA DE LEMOS SAMPAIO
M.Sc. em Ciência da Nutrição

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Doutor em Alimentos e Nutrição

Prof^a Dr^a Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva
Orientadora

Prof^a Dr^a Maria Regina Bueno Franco
Co-orientadora

Campinas
2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Sampaio, Karina de Lemos
Sa47i Identificação do perfil de voláteis e caracterização de seus
impactos odoríferos em *water phase* e essências naturais de
caju (*Anacardium occidentale* L.) / Karina de Lemos Sampaio. –
Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva
Co-orientador: Maria Regina Bueno Franco
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Caju. 2. Aroma. 3. Essências. 4. Cromatografia
gasosa. 5. Water phase. I. Silva, Maria Aparecida Azevedo
Pereira da. II. Franco, Maria Regina Bueno. III. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.
IV. Título.

(ckn/fea)

Titulo em inglês: Volatile profiles and odor impact compounds in cashew
(*Anacardium occidentale* L.) water phase and natural essences

Palavras-chave em inglês (Keywords): Cashew, Aroma, Essences, Gas
chromatography, Water phase

Área de concentração: Consumo e Qualidade de Alimentos

Titulação: Doutor em Alimentos e Nutrição

Banca examinadora: Maria Regina Bueno Franco

Eliete Vaz de Faria

Helena Maria André Bolini

Mércia de Fátima Manente Bettini

Natália Soares Janzantti

Selma Bergara Almeida

Data de defesa: 26/7/2007

Programa de Pós-Graduação: Programa em Alimentos e Nutrição

KARINA DE LEMOS SAMPAIO

Engenheira de Alimentos

**IDENTIFICAÇÃO DO PERFIL DE VOLÁTEIS E
CARACTERIZAÇÃO DE SEUS IMPACTOS ODORÍFEROS
EM *WATER PHASE* E ESSÊNCIAS NATURAIS DE CAJU
(*Anacardium occidentale* L.)**

Prof^a Dr^a MARIA APARECIDA AZEVEDO PEREIRA DA SILVA
Orientadora

Prof^a Dr^a MARIA REGINA BUENO FRANCO
Co-orientadora

Campinas
2007

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Maria Regina Bueno Franco
Co-orientadora

Dr^a Eliete Vaz de Faria
Membro

Prof^a Dr^a Helena Maria André Bolini
Membro

Dr^a Mércia de Fátima Manente Bettini
Membro

Dr^a Natália Soares Janzantti
Membro

Dr^a Selma Bergara Almeida
Membro

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo imenso amor e por guiar meus passos.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos (processo nº 141532/2003-3).

À Prof^a. Dr^a Maria Aparecida pela orientação, pela dedicação durante todos estes anos, pela visão objetiva e pelo exemplo de ética que tanto contribuíram para minha formação.

À Prof^a Dr^a Maria Regina, co-orientadora do trabalho, pelos socorros em CG em vários momentos da pesquisa, pelas correções e sugestões no exame de qualificação e na tese.

À todos os membros da banca examinadora pelas valiosas correções e sugestões.

À Prof^a Dr^a Helena Maria Bolini pela atenção e pelas correções e sugestões no exame de qualificação.

À Flavor Tec – Aromas de Frutas Ltda., pelo fracionamento das essências de caju.

À querida amiga Dr^a Suziley Ciampone pela amizade, incentivo e ajuda em todos os momentos da tese. Com certeza o Doutorado foi muito mais agradável com sua companhia sempre presente. Muito obrigada pela força e pela companhia em cursos, congressos, pelos bate papos etc.

À querida amiga Dr^a Natália Soares Janzantti com quem aprendi muito. Muito obrigada pelo apoio em todas as fases da tese e principalmente pelo empurrão inicial que foi muito importante. Obrigada pelos ensinamentos, pelo exemplo de ética profissional e pela alegria que contagia todos à sua volta.

À querida amiga Dr^a Selma Bergara Almeida pela força, incentivo, colaboração em vários momentos da tese e principalmente pela grande amizade.

À querida Dr^a Deborah dos Santos Garruti pela obtenção e envio das *water phases* e condensado de caju utilizados na pesquisa. Obrigada também pelo carinho e incentivo.

Aos professores Dr Carlos Grosso e Dr^a Flávia Maria Netto pela atenção e auxílios dispensados.

Às queridas Nice (Erenice) e Lia (Eliete) obrigada pela amizade, atenção, incentivo e pelos serviços prestados.

Aos funcionários do DEPAN sempre muito prestativos: Cidinha, Sônia, Fátima, Carla, Susana, Eliana.

Ao Francisco Carraro pelos serviços prestados e pela companhia durante as intermináveis análises em CG.

Aos funcionários da FEA atenciosos e eficientes Cosme, Marcos, Creusa e Geraldo.

Aos meus queridos amigos e julgadores de Osme: Suziley, Roger, Ana Patrícia, Luciano, Natália e Marcela. Muito obrigada pela imensa paciência e tempo disponibilizado nas análises.

À querida amiga Ana Patrícia Almeida, sempre disposta e pronta para ajudar nas análises sensoriais e CG-O como julgadora. Valeu mesmo!

Ao querido amigo Roger Wagner pela troca de experiências, amizade e incentivo.

Ao querido Luciano Armiliato, amigo de sempre, obrigada pela força.

Aos queridos amigos do DEPAN: Noemi, Angélica, Vitor, Dora, Rosa Maria, Patrícia, Vilene, Lucia, Soninha, Adriana (Duda), Beth. Obrigada pelo companheirismo e troca de experiências.

Aos meus pais maravilhosos Alexandre e Maria Helena pelo exemplo de força, trabalho e constante incentivo.

Ao meu querido esposo Luís Eduardo pelo apoio incondicional e por compartilhar todos estes anos sempre me incentivando e ajudando no que fosse possível.

Às minhas filhas queridas Luísa e Sofia. À Luísa pela compreensão, paciência e principalmente pela sua alegria e bom humor. À Sofia que foi excepcional na fase final da tese, obrigada pela bondade e alegria.

Aos meus queridos irmãos Alexandre, Felipe e Marcela pela força e socorros em vários momentos.

À minha avó Ceres e ao meu tio José Luiz que sempre me socorreram em momentos cruciais. Obrigada mesmo!

Aos meus avôs Arlindo (in memorian) e Mauro (in memorian), pelo exemplo de trabalho e dedicação.

À família Onofri pelo incentivo e pelos momentos tão agradáveis que passamos juntos, me fazendo esquecer da tese por alguns momentos.

Aos queridos amigos Artur, Sílvia e Felipe Bueno Colicchio Santos pela grande amizade, força e pelos momentos de descontração (churrasquinhos na laje etc).

À querida amiga Zilda Arcuri Antoniazzi pela força, carinho e pelo exemplo de trabalho e dedicação.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABELAS.....	X
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Caju e principais subprodutos.....	5
2.2. Essências naturais e qualidade sensorial.....	8
2.3. <i>Técnicas CG- olfatométricas (CGO)</i>	15
2.4. Compostos voláteis associados ao aroma de caju.....	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1. Matéria-prima.....	36
3.1.1. <i>Water phase</i> de caju.....	36
3.1.2. Condensado Aquoso.....	37
3.1.3. Essências naturais de caju.....	35
3.2. Avaliação sensorial	36
3.2.1. <i>Water phase</i>	38
3.2.2. Condensado aquoso	41
3.3. Perfil de Voláteis	
3.3.1. Extração e concentração dos compostos voláteis.....	42
3.3.2. Avaliação sensorial dos extratos	43
3.3.3. Cromatografia gasosa.....	46
3.3.4. Cromatografia gasosa – espectrometria de massas (CG-EM).....	46

3.3.5. CG-olfatometria.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1. <i>Water phase</i> de caju	57
4.1.1. Caracterização sensorial.....	57
4.1.2. Perfil de voláteis.....	60
4.1.3. Voláteis de importância odorífera.....	64
4.1.4. Desempenho e consenso dos julgadores da equipe CG-olfatométrica	79
4.2. Condensado de caju.....	91
4.2.1. Avaliação sensorial.....	91
4.2.2. Perfil de voláteis	93
4.3. Essências naturais de caju.....	97
4.3.1. Avaliação sensorial.....	97
4.3.2. Perfil de voláteis	102
4.3.3. Voláteis de importância odorífera no extrato 1.....	108
4.3.3.1. Desempenho e consenso dos julgadores da equipe CG-olfatométrica.....	124
5. CONCLUSÕES.....	137
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143
ANEXOS.....	151
Anexo 1.....	151
Anexo 2.....	153
Anexo 3.....	154
Anexo 4.....	155
Anexo 5.....	157

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: A) Provador avaliando a qualidade e intensidade odorífera dos compostos voláteis que deixam a coluna cromatográfica; B) Exemplo de um aromagrama obtido através da técnica OSME.....	21
Figura 2: Evaporador de filme descendente utilizado na concentração do suco de caju (“Empresa A”) que gerou a <i>water phase</i> utilizada na presente pesquisa.....	37
Figura 3: Ficha para avaliação de aroma característico de caju.....	39
Figura 4: <i>Water phase</i> sendo transferida para uma fita de papel e entregue para o julgador realizar a avaliação sensorial.....	40
Figura 5: Ficha de avaliação sensorial da <i>water phase</i> de caju.....	41
Figura 6: Funil de separação utilizado na extração dos compostos voláteis das amostras através da extração por solvente.....	43
Figura 7: Ficha de avaliação de aroma dos extratos das essências de caju.....	45
Figura 8: Vista superior do cromatógrafo, mostrando um suporte de metal (tubo) conectado à base sem detector, onde um tubo de vidro era encaixado (A); DIC (B).....	50
Figura 9: Tubo de vidro coberto por manta e conectado à base do cromatógrafo gasoso.....	51
Figura 10: Sistema de purificação e umidificação do ar utilizado na avaliação CG-olfatométrica dos efluentes cromatográficos.....	52
Figura 11: Julgador realizando análise CG-olfatométrica de efluente cromatográfico através da técnica Osme. Laboratório Central Instrumental, Departamento de Alimentos e Nutrição, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.	54
Figura 12: Cromatograma (A) e correspondente aromagrama (B) do extrato da <i>water phase</i> de caju (n ₁ = 5 julgadores, n ₂ = 3 repetições).....	64
Figura 13: Aromagramas individuais médios gerados pelos julgadores da equipe CG-olfatométrica para o extrato da <i>water phase</i> (n= 3 repetições).....	82
Figura 14: Cromatograma do extrato do condensado de caju.....	94
Figura 15: Cromatogramas dos extratos das nove essências de caju geradas a partir de <i>water phase</i> de caju fornecida pela Empresa C.....	103
Figura 16: Cromatograma (A) e correspondente aromagrama (B) do extrato da essência 1 (n ₁ = 5 julgadores, n ₂ = 3 repetições).....	109
Figura 17: Aromagramas individuais médios gerados pelos julgadores da equipe CG-olfatométrica para o extrato da essência 1 (n= 3 repetições).....	125
Figura 18: Aromagramas gerados por um único julgador da equipe CG-olfatométrica, em cada uma das três repetições da análise do extrato 1.....	136

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Compostos voláteis presentes em suco de caju fresco, suco processado, néctar e em essência aquosa.....31

Tabela 2: Valores de p para $F_{amostra}$, p para $F_{repetição}$ e intensidade média de aroma de caju atribuída por cada julgador às amostras no teste de seleção da equipe sensorial ($n_1 = 11$ julgadores, $n_2 = 3$ repetições).....57

Tabela 3: Intensidade média de aroma característico de caju fresco presente na *water phase* e em seu extrato e, nível de significância obtido no t-teste ($n = 10$ julgadores).....58

Tabela 4: Descritores gerados e frequência de citações (%) realizadas pela equipe sensorial para o aroma da *water phase* e respectivo extrato.....58

Tabela 5: Compostos voláteis identificados no extrato da *water phase* de caju, respectivos índices de Kováts e porcentagem de área relativa (DIC).....62

Tabela 6: Compostos voláteis detectados sensorialmente no efluente cromatográfico do extrato da *water phase* (Osme), respectivos descritores, intensidades com que os aromas foram percebidos e áreas sob os picos do aromagrama ($n_1 = 5$ julgadores, $n_2 = 3$ repetições).....66

Tabela 7: Compostos voláteis ordenados de forma decrescente em importância odorífera para cada julgador, suas respectivas intensidades e desvios-padrão ($n = 3$ repetições).....86

Tabela 8: Médias e desvios-padrão geradas pela equipe sensorial com relação ao tempo inicial, tempo final, tempo de máxima intensidade, intensidade máxima e área sob os picos de odor dos voláteis odoríferos detectados no extrato da *water phase* de caju. ($n_1 = 5$ julgadores; $n_2 = 3$ repetições).....88

Tabela 9: Intensidade média de aroma característico de caju fresco presente no condensado recuperado durante o processamento de suco de caju e no seu extrato e, nível de significância obtido no t-teste ($n = 10$ julgadores).....91

Tabela 10: Descritores (% de respostas) gerados pelos julgadores para caracterizar notas aromáticas presentes no condensado e seu respectivo extrato ($n = 10$ julgadores).....93

Tabela 11: Compostos voláteis identificados no extrato do condensado de caju, respectivos índices de Kováts, qualidade de odor e índices de Kováts relatados em literatura e, porcentagem de área relativa (DIC).....96

Tabela 12: Valores de p para $F_{amostra}$, p para $F_{repetição}$ e intensidade média de aroma de caju atribuída por cada julgador às amostras no teste de seleção da equipe sensorial ($n_1 = 19$ julgadores, $n_2 = 3$ repetições).....97

Tabela 13: Intensidade média de aroma característico de caju e aroma estranho nos extratos das 9 essências de caju ($n_1 = 11$ julgadores; $n_2 = 3$ repetições)..... 99

Tabela 14: Descritores gerados e frequência de citações (%) realizadas pela equipe sensorial para o aroma dos extratos das nove essências de caju ($n_1 = 11$ julgadores, $n_2 = 3$ repetições).....102

Tabela 15: Compostos voláteis detectados sensorialmente no efluente cromatográfico do extrato da essência 1 (OSME), respectivos descritores, intensidades com que os aromas foram percebidos, áreas sob os picos do aromagrama e do cromatograma ($n_1 = 5$ julgadores, $n_2 = 3$ repetições).....111

Tabela 16: Compostos voláteis ordenados de forma decrescente em importância odorífera para cada julgador, suas respectivas intensidades e desvios-padrão.....131

Tabela 17: Médias e desvios-padrão gerados pela equipe sensorial com relação ao tempo inicial, tempo final, tempo de máxima intensidade, intensidade máxima e área sob os picos de odor dos voláteis odoríferos detectados no extrato da essência 1 de caju. ($n_1 = 5$ julgadores; $n_2 = 3$ repetições).....135

RESUMO

Durante a etapa de concentração de sucos, juntamente com a água, são também perdidos compostos voláteis responsáveis pelo aroma e sabor característicos da fruta. Esses voláteis podem, no entanto, ser recuperados por condensação, gerando um subproduto conhecido como *water phase*. Quando submetida à destilação fracionada, a *water phase* recuperada durante o processamento de sucos pode gerar essências naturais (GRAS), de alto valor agregado, as quais, ao serem incorporadas a sucos e refrescos, aumentam a qualidade sensorial desses produtos. Infelizmente, as *water phases* geradas por empresas brasileiras de sucos tropicais como caju, maracujá, etc são subaproveitadas. Isso ocorre devido ao conhecimento insuficiente tanto da composição dos voláteis presentes nas mesmas, como das condições de destilação a que devem ser submetidas para a elaboração de essências. Assim, os objetivos do presente estudo foram: i) identificar por cromatografia gasosa-espectrometria de massas (CG-EM) o perfil de voláteis presentes em *waterphase* de caju gerada por indústria nacional de suco, determinando por CG-olfatometria (CGO), a importância odorífera de cada volátil identificado e, ii) através de destilação fracionada de *water phase* de caju gerada por empresa nacional, elaborar *essências naturais*, caracterizando a qualidade sensorial das mesmas, bem como o perfil de voláteis. Três tipos de materiais foram analisados: i) *water phase* de caju gerada durante a concentração de suco utilizando-se recuperador de aromas; ii) um *condensado aquoso* obtido por simples condensação da água evaporada durante a etapa de concentração do suco de caju e, iii) nove essências naturais GRAS geradas através da destilação fracionada de uma *water phase* de caju, utilizando-se coluna de fracionamento a 1 atm de pressão atmosférica e temperatura de 98 °C, com condensação a - 6 °C. Os compostos voláteis presentes nas amostras foram isolados através de extração líquido-líquido com diclorometano e concentrados sob fluxo de nitrogênio. Após avaliação sensorial por equipe treinada, os isolados foram analisados por cromatografia gasosa (CG) utilizando-se um cromatógrafo gasoso Varian modelo 3600, equipado com detector de ionização de chama (DIC) e coluna capilar com fase estacionária DB-Wax. A identificação dos compostos foi conduzida através de um cromatógrafo gasoso da marca SHIMADZU modelo 17-A, equipado com detector de massas QP-5000 e operando nas seguintes condições: voltagem de ionização de 70eV (ionização por impacto de elétrons), velocidade de scan de 1 scan s⁻¹ e varredura realizada entre 35 e 350 m/z. Os isolados da *water phase* e de uma das essências foram submetidos à CG-olfatometria (CGO), onde cinco julgadores treinados utilizando a técnica tempo-intensidade Osme, avaliaram os odores presentes nos efluentes cromatográficos dos citados isolados. Os resultados revelaram na *water phase* a presença de 64 compostos voláteis, dos quais 52 apresentaram impacto odorífero no efluente cromatográfico. Cerca de 38% dos compostos voláteis eram ésteres, 23% álcoois e 15% ácidos. Os voláteis de maior impacto odorífero presentes na *water phase* foram: ácido 3-metil butanóico (descrito como vômito, chulé), 2-metil butanóico (vômito, chulé), ácido acético (abacaxi cozido, remédio), acetofenona (queijo, cera), 2-hidroxi hexanoato de etila (caju), 2-metil-4-pental (verde, fruta), heptanol (caju, fruta), *trans*-3-hexen-1-ol (verde, fruta), 3-metil-1-butanol (chulé, álcool isoamílico); *trans*-2-butenato de etila (fruta, caju), 2-metil butanoato de etila (fruta, caju), octanol (perfume, flor), *trans*-2-hexenal (maria fedida, verde), *cis*-3-hexen-1-ol (grama, doce), 2-etil-1-hexanol (verde, erva), isovalerato de etila (caju, doce), 2-etil acrilato de metila (maria fedida, verde) e octanoato de etila (grão, terra molhada). Assim, a presente *water phase*, por conter muitos voláteis odoríferos de aromas desejáveis em uma essência

de fruta, possuía grande potencial para gerar essências naturais de caju de boa qualidade sensorial. No *condensado aquoso* foram identificados 27 compostos voláteis, sendo 40% álcoois, 27% ácidos e 23% ésteres. A grande quantidade de álcoois e ácidos aliado a pequena quantidade e concentração de ésteres presentes no *condensado aquoso* demonstram que o mesmo é uma matéria prima menos favorável para a produção de essências, mas ainda assim, passível de ser explorada para esse fim. Todas as essências elaboradas apresentaram baixa intensidade de aroma de caju. O isolado da *essência* com maior intensidade de aroma de caju entre as 9 elaboradas possuía 61 compostos voláteis, dos quais 36 apresentaram importância odorífera no efluente cromatográfico. Dos 32 voláteis identificados, 33% eram álcoois, 23% terpenos, 14% ésteres, 11% aldeídos. Dentre eles, os de maior impacto odorífero foram: carvona (descrita como grama, sauna), 2-metil-1-butanol (caju fermentado, fermentado), linalol (mamão, perfume), 2-hidroxi-4-metil pentanoato de etila (caju, fruta), *cis*-geraniol (essência de caju, fruta, flor), nonanal (grama, verde), 3-metil-1-butanol (caju fermentado, ardido), octanol (perfume, fruta), 2-etil-1-hexanol (grão, óleo de amêndoa), crotonoato de etila (caju, fruta). O alto caráter “doce/alcoólico” reportado nesta essência pela equipe sensorial, em detrimento do aroma característico de caju, pode ser atribuído à grande proporção de álcoois e terpenos presentes na mesma, em detrimento dos ésteres, que normalmente são responsáveis por notas de aromas “frutais” em essências. Dentre outros fatores, a baixa proporção de ésteres nesta essência, pode ser atribuída à perda, degradação, ou oxidação dos mesmos durante o processo de destilação fracionada da *essência*, realizada a alta temperatura e pressão atmosférica. A temperatura de condensação utilizada durante o processo de destilação (-6°C) também pode não ter sido suficientemente baixa para recuperar estes compostos na essência. De um modo geral, os resultados da presente pesquisa revelam que ainda que empresas brasileiras estejam gerando *water phase* com grande potencial para elaboração de essências naturais de caju, o processo de destilação fracionada dessas *water phases*, embora não possa ser considerado complexo, não é trivial, e requer otimização. Pesquisas adicionais explorando condições de destilação a menores temperaturas e pressões são cruciais para a adequada transformação das *water phases* nacionais em essências GRAS de alta qualidade sensorial.

ABSTRACT

During the juice concentration step, volatile compounds responsible for the aroma and flavour characteristics of the fruit are lost together with the water. These volatiles can however be recovered by condensation, producing a sub-product known as the *water phase*. When submitted to fractionated distillation, the water phase recovered during juice processing can produce natural essence (GRAS), of high economic value, which, on being incorporated into juices and soft drinks, can increase the sensory quality of these products. Unfortunately, the water phases produced by Brazilian companies producing tropical juices such as cashew and passion fruit juices are under-used, due to a lack of knowledge of the composition of the volatiles present and of the distillation conditions to which they should be submitted to elaborate the essences. Thus the objectives of the present study were: i) identify the profile of the volatiles present in the cashew *water phase* produced by a national juice industry using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), determining the odoriferous importance of each volatile identified using GC-olfactometry, and ii) elaborate natural essences by way of fractionated distillation of the cashew *water phase* produced by a national company, characterising their sensory quality and the profile of the volatiles. Three types of material were analysed: i) the cashew *water phase* produced during juice concentration using an aroma recovery unit; ii) an *aqueous condensate* obtained by the simple condensation of the water evaporated off during the cashew juice concentration step, and iii) nine natural GRAS *essences* produced by the fractionated distillation of a cashew water phase, using a fractionation column at 1 atm of atmospheric pressure and a temperature of 98°C, with condensation at -6°C. The volatile compounds present in the samples were isolated by liquid-liquid extraction using dichloromethane and concentrated in a flow of nitrogen. After a sensory evaluation by a trained panel, the isolates were analysed by gas chromatography (GC) using a Varian model 3600 gas chromatograph equipped with a flame ionisation detector (FID) and a capillary column with a DB-Wax stationary phase. The compounds were then identified using a Shimadzu model 17-A gas chromatograph equipped with a QP-5000 mass detector operating under the following conditions: ionisation voltage of 70eV (ionisation by electron impact), scanning velocity of 1 scan s⁻¹ scanning between 35 and 350 m/z. Compounds isolated from the *water phase* and from one of the *essences* were submitted to GC-olfactometry (GC-O), where five trained judges evaluated the odours present in the chromatographic effluent of the above cited isolates using the Osme time-intensity technique. Sixty-four volatile compounds were found in the *water phase*, of which 52 presented an odoriferous impact on the chromatographic effluent. About 38% of the volatile compounds were esters, 23% alcohols and 15% acids. The following volatiles of the *water phase* showed the greatest odoriferous impact: 3-methyl butanoic acid (described as smelling of vomit, smelly feet), 2-methyl butanoic acid (vomit, smelly feet), acetic acid (cooked pineapple, medicinal), acetophenone (cheese, wax), ethyl 2-hydroxy hexanoate (cashew), 2-methyl-4-pentenal (greens, fruity), heptanol (cashew, fruity), *trans*-3-hexen-1-ol (greens, fruity), 3-methyl-1-butanol (smelly feet, isoamyl alcohol); ethyl *trans*-2-butenate (fruity, cashew), ethyl 2-methyl butanoate (fruit, cashew), octanol (perfume, flowery), *trans*-2-hexenal (stinky insect, greens), *cis*-3-hexen-1-ol (grass, sweet), 2-ethyl-1-hexanol (greens, herbal), ethyl isovalerate (cashew, sweet), methyl 2-ethyl acrylate (stinky insect, greens) and ethyl octanoate (grainy, wet earth). Thus since the *water phase* contained so many odoriferous volatiles with desirable aromas for a fruit essence, it showed considerable potential to

produce natural cashew essence with good sensory quality. Twenty-seven volatile compounds were identified in the *aqueous condensate*, of which 40% were alcohols, 27% acids and 23% esters. The larger amounts of alcohols and acids allied to the smaller amount and concentration of esters present in the *aqueous condensate*, indicated that this was a less favourable raw material for the production of essences, although possibly still of some use for such ends. All the *essences* elaborated presented a low intensity of cashew aroma. The isolate from the *essence* with the greatest intensity of cashew aroma amongst the 9 elaborated had 61 volatile compounds, of which 36 presented odoriferous importance in the chromatographic effluent. Of the 32 volatiles identified, 33% were alcohols, 23% terpenes, 14% esters and 11% aldehydes. Amongst these, those with greater odoriferous impact were: carvone (described as smelling of grass, sauna), 2-methyl-1-butanol (fermented cashew, fermented), linalool (papaya, perfume), ethyl 2-hydroxy-4-methyl pentanoate (cashew, fruity), *cis*-geraniol (cashew essence, fruity, flowery), nonanal (grass, greens), 3-methyl-1-butanol (fermented cashew, pungent), octanol (perfume, fruit), 2-ethyl-1-hexanol (grainy, almond oil), ethyl crotonate (cashew, fruit). The highly “sweet/alcoholic” character of this *essence* as reported by the sensory panel, in detriment of a characteristic cashew aroma, can be attributed to the high proportion of alcohols and terpenes present, in detriment of esters, which are the compounds normally responsible for the fruity notes of essences. Amongst other factors, the low proportion of esters in this essence could be attributed to their loss during the fractionated distillation of the *essence*, carried out at high temperatures and atmospheric pressure. In general the results of the present study revealed that even if Brazilian companies are producing cashew water phase with great potential for the elaboration of natural cashew essences, the fractionated distillation process of these water phases, although not complex, is not trivial and requires optimisation. Additional research is crucial, exploring distillation conditions at lower temperatures and pressures for an adequate transformation of these national water phases into GRAS essences with high sensory quality.

1. INTRODUÇÃO

A indiscutível importância econômica e social do setor de sucos no Brasil inicia-se na agricultura, que emprega cerca de 6 milhões de trabalhadores, ou seja, 27% do total de mão de obra agrícola no país (IBRAF, 2007). O setor envolve ainda grandes, médias e pequenas empresas processadoras de suco, que não só empregam significativo número de trabalhadores, como também, através da exportação, geram uma alta parcela do PIB nacional.

Em 2004 as indústrias brasileiras produtoras de sucos de frutas produziram 250 milhões de litros de sucos e exportaram o equivalente a US\$1,3 bilhões, sendo que o suco de laranja correspondeu a 92,7% do valor total exportado. Os maiores importadores de sucos de frutas do Brasil atualmente são a União Européia, seguida pelo NAFTA e finalmente à Ásia (ROSA et al, 2007; ABECITRUS, 2007).

Nas últimas décadas, o Brasil transformou-se no maior exportador mundial de suco de laranja, atendendo cerca de 50% da demanda mundial no ano de 2006 (ABECITRUS, 2007). Segundo o Instituto de Economia Agrícola e a ABECitrus, as exportações brasileiras de suco de laranja concentrado cresceram de 786 mil toneladas na safra de 90/91 para 1,3 milhões de toneladas em 2006 (ABECITRUS, 2007).

Ainda que o suco de laranja industrializado ocupe uma sólida posição junto ao mercado consumidor mundial, de acordo com Leite, Bliska e Garcia (1994), nos últimos anos, as frutas tropicais e seus sucos têm também se firmado nesse mercado, o que

representa uma grande oportunidade a ser explorada junto aos consumidores da Europa, Ásia e Estados Unidos. Dentre as frutas tropicais, o caju apresenta grande potencial a ser explorado pela indústria brasileira de sucos, pois, devido ao seu aroma e sabor exóticos, possui alta receptividade no mercado nacional e internacional.

No Brasil, o cajueiro ocupa lugar de destaque entre as plantas frutíferas tropicais, representando uma atividade econômica e social de grande expressão, que garante renda para mais de 300 mil indivíduos e gera divisas superiores a 100 milhões de dólares anuais para o país (EMBRAPA, 2004). São produzidas no país cerca de 2 milhões de toneladas de pedúnculo ao ano, dos quais, apenas 10% são aproveitados para a fabricação de sucos, néctares, vinho e outros produtos (IBGE, 2004; EMBRAPA, 2004). O restante é desperdiçado, uma vez que o grande interesse é a castanha, cujo valor comercial é bem maior. Este desperdício representa grande perda de oportunidade de crescimento econômico para o país. Dados de 2003 indicaram que somente no Estado do Ceará, onde se encontra mais de 50% da área plantada no país, mais de 1 milhão de toneladas de pseudofrutos de caju foram desperdiçados (SEAGRI, 2007). Esses dados demonstram um enorme potencial para o crescimento da produção, consumo interno e exportação de suco de caju.

Entretanto, a despeito de serem consumidos no mercado nacional e internacional, sucos industrializados de caju têm sua receptividade prejudicada junto a estes mercados devido a perdas de qualidade sensorial que ocorrem durante o processamento do suco fresco. Para a produção de suco concentrado a partir de suco fresco, se faz necessária a remoção de água. No entanto, junto com a água, são perdidos compostos voláteis

responsáveis pelo aroma e sabor exóticos e apreciados na fruta fresca, descaracterizando e reduzindo a qualidade sensorial do produto final.

Uma alternativa para minimizar as perdas de qualidade sensoriais de sucos em geral em função do processamento, tem sido a recuperação desses voláteis perdidos na etapa de concentração, e posterior reincorporação dos mesmos ao suco processado. Esse procedimento permite que se recupere no produto final, o aroma e sabor da fruta fresca. Na indústria de suco concentrado de laranja, pertencente a grandes grupos econômicos nacionais e internacionais, esse processo de recuperação de voláteis e reincorporação dos mesmos ao suco, quer na forma de óleo essencial e/ou essências naturais GRAS (*Generally Recognized as Safe*), está bem desenvolvido, tanto em termos de processo como em termos de equipamentos.

O inverso ocorre com a indústria de frutos tropicais no Brasil, incluindo-se a de suco de caju. O setor é predominante formado por empresas nacionais de médio e pequeno porte, que frequentemente carecem de conhecimento e desenvolvimento tecnológico que lhes permitam recuperar adequadamente os voláteis perdidos durante o processamento do suco e, posteriormente, elaborar essências GRAS que possam ser utilizadas para devolver ao suco processado, o aroma e sabor exóticos da fruta fresca. Isto reduz a competitividade dessas empresas junto ao exigente mercado internacional.

Ainda assim, algumas empresas de suco de caju do Nordeste brasileiro realizam a recuperação dos compostos voláteis, gerando um subproduto intitulado *water phase*. Trata-se de um material contendo baixas concentrações de voláteis aromáticos e alto teor de água.

Por esse motivo, a *water phase* gerada por essas empresas, além de possuir reduzido valor comercial, apresenta desempenho limitado na recuperação do aroma e sabor do suco processado.

Entretanto é possível, através de processo de destilação fracionada, concentrar os voláteis odoríferos presentes nessas *water phases*, gerando desta forma, essências naturais GRAS, de boa qualidade sensorial e alto valor agregado, que poderão ser então utilizadas para devolver ao suco processado, o aroma e sabor original do suco fresco, aumentando a qualidade e competitividade do produto final. Uma das informações imprescindíveis para a definição do mencionado processo de destilação fracionada, refere-se ao perfil de voláteis presentes na *water phase*, bem como o impacto odorífero desses voláteis – qualidade e intensidade do aroma - nos produtos aos quais são agregados.

Pelo exposto, este trabalho teve como objetivos:

- i) identificar o perfil de voláteis presentes em *water phase* e produto similar gerados por empresas brasileiras de suco de caju, utilizando técnicas de cromatografia-gasosa (CG), espectrometria de massas (CG-EM) e CG-olfatometria.
- ii) produzir através de destilação fracionada de *water phase* fornecida por empresa brasileira de suco de caju, diferentes essências naturais GRAS, avaliando a qualidade sensorial e o perfil de voláteis das mesmas, utilizando cromatografia-gasosa (CG), espectrometria de massas (CG-EM) e CG-olfatometria (CG-O).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Caju e principais subprodutos

No Brasil, o cajueiro é uma planta nativa, tendo como centro de origem e propagação a zona litorânea, da Amazônia ao Nordeste. Seu verdadeiro fruto é a castanha. A parte carnosa ligada ao fruto é na verdade um pedúnculo floral hipertrofiado, chamado de pseudofruto. A palavra caju vem da língua tupi “Acâ-yú” que significa pomo amarelo (MEDINA, 1978).

O Brasil é atualmente um dos maiores produtores mundiais de caju. A importância deste agronegócio para o Nordeste pode ser avaliada considerando que a área cultivada supera 600 mil hectares, e que o setor gera cerca de 300 mil empregos entre diretos e indiretos (EMBRAPA, 2004).

Os principais produtos do cajueiro são a castanha, da qual é extraída a amêndoa, e o pedúnculo. Dados de 2006 indicam que o Brasil está entre os três maiores produtores de castanha de caju juntamente com a Índia e Vietnã, detendo 16% da produção mundial (SINDICAJU apud DE MOURA, 2007). A amêndoa da castanha possui alto valor comercial e, no Brasil, tem grande parte de sua produção voltada à exportação. Em 2005, segundo dados do SINDICAJU (apud DE MOURA, 2007), o Brasil exportou cerca de 42 mil toneladas de amêndoa, que renderam ao país US\$187 milhões de dólares.

Da casca da castanha é extraído o LCC (líquido da casca da castanha) rico em tanino e óleo, utilizado na formulação de aditivo para indústria automobilística, e também

empregado em indústria de tintas e plásticos (ARARIPE, 2004). O Ceará é o Estado que mais produz LCC, tendo exportado em 2003, o equivalente a US\$2,3 milhões de dólares do produto (ARARIPE, 2004).

O pedúnculo do caju, por sua vez, é ainda bastante desperdiçado; apenas 10% da produção é aproveitada para a fabricação de sucos e outros produtos como cajuína, vinho, refrigerante, doces etc. Os demais 90% referem-se apenas ao aproveitamento da castanha (IBGE, 2004; EMBRAPA, 2004). No entanto, o consumo de sucos naturais de frutas tem mostrado expressivo crescimento tanto no mercado interno quanto no externo. Entre 1990 e 1999, as exportações brasileiras de sucos de frutas cresceram em média 7% ao ano, sendo a laranja, uva, maçã e maracujá os sucos mais vendidos (FAVERET FILHO et al, 2000). Embora o suco de caju não figure entre os mais exportados, sua comercialização possui grande potencial de crescimento em vista da grande aceitação do produto pelo mercado externo e ao excedente de matéria-prima no país.

As indústrias brasileiras de suco de caju processam anualmente cerca de 50 mil toneladas de suco integral (12° brix), mas, pelos motivos expostos, esse volume pode ser significativamente elevado desde que o suco produzido possua qualidade adequada para competir junto ao mercado externo, notadamente Europa, Estados Unidos da América e Ásia.

Outro subproduto do pedúnculo com grande potencial econômico são as essências naturais geradas através do processamento de suco de caju. Essas essências podem ser elaboradas a partir do fracionamento da *water phase* obtida durante a concentração do suco.

Elas possuem alto poder odorífero e qualidade sensorial sendo empregadas para conferir ou reforçar o aroma de diversos produtos, possuindo alto valor agregado.

Uma vez que são produzidas por destilação da *water phase*, não possuindo qualquer aditivo ou material que não tenha sido extraído da própria fruta, as essências acima mencionadas são consideradas produtos naturais no Brasil, não havendo necessidade de declará-las no rótulo quando adicionadas a produtos alimentícios (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2002). Similarmente, no mercado externo essas essências naturais são reconhecidas como GRAS (*Generally Recognized as Safe*), podendo também ser adicionadas aos sucos processados para aumentar sua qualidade, sem necessidade de declará-las no rótulo da embalagem (REDD e HENDRIX, 1993).

Pelas vantagens expostas, essências naturais GRAS apresentam hoje alta demanda tanto no mercado interno como no externo, e conseqüentemente, alto valor agregado. De fato, essências naturais de frutas têm sido comercializadas a preços que variam entre US\$1.000 a US\$5.000 dólares por kilograma de produto (LIPNIZKI et al, 2002). Ainda assim, indústrias Nordestinas, a despeito de gerarem *water phase* durante a concentração do suco de caju, não produzem essências naturais GRAS de caju, quer para consumo próprio, quer para venda ao mercado interno e externo.

Uma das limitações para a elaboração de essências naturais a partir de sucos de frutas é a tecnologia empregada no processamento, a qual requer condições específicas para cada tipo de fruta, além de equipamentos adicionais na unidade industrial. Uma vez que essas essências possuem alto valor agregado, equipamentos e tecnologias associadas à sua

elaboração são, na maioria das vezes, objetos de patentes, tornando difícil para as pequenas e médias empresas nacionais, obterem informações sobre o processo de elaboração das mesmas. Uma opção para essas empresas, seria a venda da *water phase* por elas geradas, a empresas detentoras de tecnologias mais sofisticadas. Estas poderiam então, elaborar essências naturais GRAS, disponibilizando-as para que o mercado nacional de sucos processados possa utilizá-las para aumentar a qualidade sensorial de seus produtos, notadamente aqueles destinados à exportação.

2.2. Essências naturais e qualidade sensorial

Essências naturais, assim como óleos essenciais, constituem-se em componentes voláteis extraídos de plantas e frutas através de processos físicos como destilação com vapor, extração com água ou uma combinação de ambos; ou ainda por processo de compressão envolvendo exclusivamente força mecânica. Vários óleos essenciais e essências são usados para adicionar ou recriar aromas e sabores naturais, bem como fragrâncias em alimentos e outros produtos (REDD e HENDRIX, 1993).

No setor alimentício, essências e óleos essenciais têm seu maior emprego junto a bebidas, sorvetes e condimentos. Na indústria de perfumaria e cosméticos, os óleos essenciais são utilizados na formulação de cremes, sabonetes e xampus (MATTHEWS e BRADDOCK, 1987).

Dentre as empresas alimentícias, o setor de citrus é o que mais utiliza os óleos essenciais, essências aquosas e oleosas. Isto ocorre porque durante o processamento de suco

concentrado ou natural, muitos compostos odoríferos são perdidos, principalmente na etapa de concentração do suco, que inclui a retirada de água do produto. Juntamente com a água, saem compostos voláteis responsáveis pelo aroma e sabor característicos da fruta, os quais podem ser recuperados por condensação em fase aquosa, gerando a *water phase*. Os compostos condensados em fase oleosa, geram a *oil phase* (SHAW, 1991). Portanto, a *water phase* assim como a *oil phase* são formadas por inúmeros voláteis, dos quais, geralmente, a maioria apresenta impacto positivo sobre a qualidade sensorial dos produtos aos quais são adicionados. Por outro lado, é também comum estarem presentes em *water phase* e *oil phase*, voláteis que contribuem negativamente para o sabor e aroma do produto ao qual são adicionados.

Com o objetivo de gerar essências naturais GRAS, aquosas ou oleosas, formadas em sua maioria por voláteis de aromas desejáveis, submete-se a *water phase* e a *oil phase* a um processo otimizado de destilação fracionada (REDD e HENDRIX, 1993). Através do mesmo pode-se gerar várias frações com composição específica de voláteis, contendo compostos de alto impacto odorífero e que contribuem positivamente para o aroma e sabor do produto a que são adicionados. Atualmente essa prática é amplamente dominada e empregada nas indústrias de citrus nacionais e internacionais, como forma de se obter sucos com alta qualidade sensorial. Infelizmente, o mesmo não ocorre com relação às indústrias brasileiras de sucos tropicais, geralmente de médio e pequeno porte, que freqüentemente carecem de conhecimento e desenvolvimento tecnológico que lhes permitam recuperar adequadamente os voláteis perdidos durante o processamento do suco e, posteriormente, elaborar essências GRAS que possam ser utilizadas para devolver ao suco processado, o

aroma e sabor exótico da fruta fresca. Isto reduz a competitividade dessas empresas junto ao exigente mercado internacional.

De fato, mesmo ao nível internacional, poucos estudos têm sido realizados com essências de frutas tropicais. Constituem-se exceção, os estudos de Jordán e colaboradores com essências aquosas como banana (JORDÁN et al, 2001), kiwi (JORDÁN et al, 2002), maracujá (JORDÁN, GOODNER, SHAW, 2002) e goiaba (JORDÁN et al, 2003). Em todos os citados estudos, as essências foram obtidas em indústria processadora de essências aquosas situadas na Flórida (EUA), através de processamento patenteado utilizando baixa temperatura e curto tempo de destilação a vapor. Os perfis de voláteis presentes nas essências geradas pelos autores foram determinados através de CG-EM e a importância odorífera dos mesmos avaliados através de CG-O.

Na essência de banana desenvolvida por Jordán et al (2001) foram identificados 43 voláteis, dos quais 47% eram ésteres, 37% álcoois, 9% cetonas, 5% aldeídos e 2,5% acetal. Segundo os autores, entre os compostos odoríferos que apresentaram maior impacto de aroma na essência desenvolvida encontravam-se: acetato de isoamila (descrito como banana passada, doce), 2-metil-1-propanol (ácido, frutal), 3-metil-1-butanol (rançoso, pungente), hexanal (grama, verde), butirato de etila (frutal, verde, floral), 3-metil-butanal (pungente), acetato de isobutila (plástico, pungente), 2-heptanol (frutal, pungente, ácido), butirato de butila (condimento, verde) e acetato de 2-pentanol (doce, floral).

Na essência de kiwi, Jordán et al (2002) identificaram 30 compostos voláteis, sendo 40% álcoois, 33% ésteres, 20% aldeídos, 7% cetonas e um composto sulfurado.

Vinte e seis dos compostos voláteis presentes demonstraram possuir impacto odorífero sobre o aroma da essência de kiwi, dentre eles, o 3-penten-2-ol (descrito como verde, borracha queimada), o *trans*-2-pentenal (frutal, morango), o *trans*-2-hexenal (frutal, morango, cereja), o *trans*-2-hexenol (medicinal, manteiga cozida), o heptanal (defumado, pesticida, solvente), a 6-metil-5-hepten-2-ona (cogumelo, terra, borracha), a carvona (folha de manjerição, erva, doce) e o hexanoato de hexila (frutal, pêssego).

Na essência de maracujá gerada, Jordán, Goodner e Shaw (2002) identificaram 62 voláteis, sendo a maior parte constituída por ésteres (52%) e álcoois (27%). Dos voláteis identificados, 54 apresentaram contribuição odorífera ao aroma da essência desenvolvida. Dentre eles, encontravam-se: acetal (descrito como fruta tropical, doce), acetato de isobutila (erva, plástico, solvente), butirato de etila (frutal, doce), lactato de etila (cebola, pungente), hexanoato de etila (anis, fruta passada), ácido hexanóico (pesticida, pungente, oleoso), octanol (gordura, fósforo queimado), linalol (doce, frutal, floral) e acetato de benzila (mentol, madeira, mel).

Finalmente, em estudo mais recente, Jordán et al (2003) identificaram na essência de goiaba, 44 voláteis, sendo a maior parte formada por álcoois (39%) e ésteres (39%). A fração aromática da essência mostrou-se bastante rica em compostos de baixo peso molecular, notadamente em álcoois, ésteres e aldeídos. Os principais compostos odoríferos identificados na essência foram: acetato de isobutila (cola, plástico, verde), butirato de etila (frutal, morango, maçã), *trans*-2-hexenal (verde, grama) e hexanoato de etila (frutal, floral).

A série de estudos conduzidos por Jordán e colaboradores, mostra a complexidade do perfil de voláteis de essências GRAS produzidas a partir de diferentes frutas tropicais. Uma vez que cada um desses voláteis apresenta condições específicas de ponto de ebulição, afinidade com a fase aquosa ou com a fase oleosa do material destilado, dentre outras, é fácil concluir-se que diferentes condições de destilação devem ser especificadas para que se consiga produzir essências de alta qualidade sensorial a partir de diferentes tipos de fruta.

Um dos primeiros requisitos para se otimizar o processo de destilação associado à elaboração de essências naturais, é o detalhado conhecimento tanto do perfil de voláteis presentes na fruta cujo aroma pretende-se obter; como do material a ser destilado: da *water phase*, do próprio suco da fruta, dentre outros. No material a ser destilado, é fundamental a identificação tanto dos voláteis que contribuem de fato para aumentar a qualidade do aroma a ser obtido, como aqueles que contribuem de forma negativa para o mesmo. Esse conhecimento permite identificar quais compostos devem ser concentrados durante o processo de destilação, e quais devem ser eliminados. Entre as dificuldades em se produzir boas essências naturais de frutos tropicais, estão o número insuficiente de pesquisas sobre a composição de voláteis dessas frutas e/ou do material a ser destilado, principalmente pesquisas que acessem a importância odorífera dos compostos voláteis presentes.

No Brasil, alguns estudos têm explorado o processo de elaboração e o potencial de utilização na indústria alimentícia, de essências produzidas tanto a partir de *water phase* como a partir *oil phase* de suco de laranja. Dentre estes estudos, Garcia (2000) estudou a contribuição do óleo essencial de laranja e essências geradas a partir da destilação fracionada do mesmo, no perfil sensorial e aceitação de suco de laranja congelado. Este

estudo demonstrou que diferentes essências, obtidas pelo fracionamento diferenciado do óleo essencial em processo de destilação, conferiam ao suco diferentes perfis de aroma e sabor, os quais eram perceptíveis não só pela equipe sensorial treinada, como também pelos consumidores. Algumas frações aromáticas (essências) acentuaram no suco aromas/sabores desejáveis, como aroma/sabor floral e de fruta fresca; enquanto outras acentuaram aromas/sabores indesejáveis, como sabor de fruta passada, sabor cozido, etc. Este estudo verificou também que determinadas frações aromáticas geradas pela destilação do óleo essencial, quando acrescentadas ao suco aumentaram a qualidade sensorial do produto final e sua aceitação junto aos consumidores, enquanto que outras frações reduziram a qualidade sensorial e aceitação do mesmo (GARCIA et al, 2004). Esta pesquisa demonstra claramente não só o impacto da adição de essências e óleos essenciais na qualidade sensorial e aceitação de alimentos e bebidas junto a consumidores, como a importância de se otimizar processos de destilação associados à geração de essências.

Também no Brasil, Almeida (2006) avaliou o impacto de diferentes aromas naturais de laranja, sobre a qualidade e estabilidade sensoriais de suco de laranja reconstituído. Dentre os aromas investigados por Almeida (2006) encontravam-se: 1) óleo essencial de laranja, 2) frações destiladas de essência oleosa (*oil phase*), 3) aroma formulado a partir de frações destiladas de óleo essencial e essência oleosa e, 4) aroma formulado a partir de frações destiladas de óleo essencial, frações destiladas de essência oleosa e essência aquosa (*water phase*). A reincorporação ao suco de laranja dos compostos voláteis provenientes do óleo essencial contribuía mais para aumentar a aceitação do mesmo junto aos consumidores, que a reincorporação dos compostos provenientes da essência oleosa (*oil phase*). O estudo ainda indicou que a essência aquosa (*water phase*)

realçava no suco, notas de aroma/sabor de “suco natural”, diminuindo notas de “casca de laranja”. A adição ao suco de frações da essência aquosa e essência oleosa resultou em melhor estabilidade térmica da bebida, comparativamente à adição de apenas óleo essencial integral. A autora identificou através de CG-EM e CG-O que os compostos voláteis odoríferos presentes na formulação de aroma contendo óleo essencial e essência oleosa que apresentaram maior poder odorífero e notas aromáticas desejáveis foram: o β -terpineol (descrito como cítrico, casca de laranja, floral), citronelal (sauna seca, laranja, cítrico), undecanal (cítrico, laranja, cidreira). Finalmente, concluiu-se que a adição de aromas gerados a partir tanto de óleo essencial como de essência oleosa ao suco de laranja reconstituído, resulta em produto de melhor qualidade sensorial e aceitação, uma vez que importantes voláteis, que devolvem ao suco parte de seu aroma/sabor “natural”, passam a estar presentes em maiores concentrações.

Ainda no Brasil, Ciampone (2007) em estudo com *water phase* de maracujá gerada durante o processamento de suco, identificou através de CG-EM 75 compostos voláteis, dos quais 35 foram identificados através de CG-O como voláteis de importância odorífera. Dentre os voláteis de maior impacto odorífero no efluente cromatográfico encontravam-se: butanoato de etila e metila descritos como “fruta” e “doce”, 3-hexenal (verde/grama), hexanoato de etila (cítrico/frutal), acetato de hexila (verde), óxido de rosa (mamão/doce), hexanal (grama), terpinen-4-ol (frutal/banana) e hexanol (mato). Esse estudo revelou grande potencial de elaboração de essências naturais GRAS a partir da *water phase* de maracujá, recuperada durante o processamento do suco em indústria brasileira, fato que ainda é muito pouco explorado pelas indústrias nacionais, notadamente aquelas do Nordeste brasileiro.

Na geração de essências naturais, dada à importância de se identificar o impacto e qualidade odorífera dos compostos voláteis presentes tanto no material a ser destilado, como no produto final, a presente revisão bibliográfica, detalha a seguir, várias técnicas CG-olfatométricas utilizadas para esse fim.

2.3. Técnicas CG- olfatométricas (CG-O)

Cromatografia gasosa-olfatometria (CG-O) consiste na avaliação sensorial de compostos voláteis, quando estes deixam a coluna cromatográfica. CG-O vem sendo empregada há mais de trinta anos, tanto para avaliar o poder como a qualidade odorífera de compostos voláteis isolados de produtos naturais complexos (ACREE e BARNARD, 1994).

As técnicas mais utilizadas em CG-O são: AEDA, CHARM, OSME e Análise Global Olfatométrica. Para avaliar o poder odorífero dos voláteis presentes no efluente cromatográfico, AEDA e CHARM, utilizam técnicas de diluições sucessivas, e são assim referidas. OSME, por sua vez, utiliza uma avaliação sensorial do tipo tempo-intensidade, enquanto Análise Global Olfatométrica (OGA), fundamenta-se na frequência com que julgadores detectam sensorialmente, os voláteis odoríferos presentes no efluente cromatográfico.

No método AEDA os compostos voláteis do alimento são extraídos e com o extrato resultante, são feitas várias diluições que são submetidas à separação cromatográfica e avaliação olfatométrica. Cerca de dois indivíduos ou mais, treinados, reportam durante a separação cromatográfica, a presença e qualidade odorífera de cada composto detectado em cada momento da análise. Portanto, os indivíduos avaliam o extrato, em diluições sucessivas, até que deixem de perceber qualquer odor no efluente cromatográfico (DA SILVA et al, 2004). A importância odorífera de cada volátil é estimada através de um parâmetro intitulado “valor D” ou “FD”, que corresponde à maior diluição do isolado na qual o volátil ainda pode ser detectado pelos julgadores no efluente cromatográfico. Portanto, de acordo com AEDA, quanto maior o valor de FD de um composto volátil, maior será sua importância odorífera no aroma do produto em questão.

No estudo de Schieberle e Grosch (1988), no qual uma emulsão de óleo de limão em solução de ácido cítrico foi avaliada por julgadores através do método AEDA, foi verificada boa correlação entre a CG-O e a CG-EM com relação à formação e diminuição de compostos na emulsão durante a estocagem. Assim, compostos que tiveram sua concentração bastante diminuída durante a estocagem não foram mais detectados pelos julgadores no efluente cromatográfico.

Da mesma forma, Aznar et al (2001), empregando AEDA em estudo com amostras de vinho tinto envelhecidas por cinco anos, também obtiveram boa correlação entre CG-O e CG-EM. Os autores detectaram 56 regiões odoríferas nas três diluições utilizadas (1:5, 1:50 e 1:500) e, utilizando essa informação, posteriormente identificaram,

através de CG-EM, 39 voláteis de importância odorífera, dentre eles, 2-metil-butirato de etila (descrito como morango), ácido isovalérico (queijo), 4-etil guaiacol (fenólico, floral), cinamato de etila (floral).

Assim como AEDA, CHARM é um método de diluições sucessivas. Entretanto, enquanto AEDA apenas indica a máxima diluição em que um determinado composto é detectado no efluente cromatográfico, CHARM determina o impacto de várias diluições sobre o tempo durante o qual o composto pode ser percebido no efluente cromatográfico. O registro da duração com que o estímulo pode ser percebido no efluente cromatográfico permite que CHARM produza um aromagrama, onde o índice de diluição correspondente a cada isolado é graficado em função dos tempos em que os julgadores perceberam os compostos no efluente cromatográfico. Assim, picos mais altos no aromagrama indicam compostos que apresentam maior impacto no aroma e sabor do alimento (ACREE et al, 1984).

Técnicas CG-O que utilizam diluições sucessivas para avaliar o impacto odorífero de voláteis, são as mais citadas na literatura, sendo consideradas por vários pesquisadores, como eficientes na identificação de voláteis que contribuem para a formação do aroma de um produto (ACREE, 1993; BLANK, 1996; GROSCH, 1994). Ainda assim, CHARM e AEDA apresentam limitações.

Abbott et al (1993) utilizaram CHARM em estudo com cerveja, no qual seis julgadores treinados indicaram o tempo que cada odor foi percebido no efluente cromatográfico, descrevendo verbalmente a qualidade dos odores. Foram realizadas diluições sucessivas dos extratos de cerveja, até que nenhum odor fosse mais percebido no efluente cromatográfico. Cada diluição foi avaliada em duplicata. Os autores reportaram que a repetibilidade dos julgadores foi boa nas duplicatas avaliadas para cada diluição, entretanto houve grande diferença nas avaliações entre julgadores. O número de odores detectados variou bastante entre os indivíduos e, como esperado, entre as diluições analisadas. Os resultados demonstraram que as diferenças de percepções dos indivíduos com relações a alguns odores chegou a variar em até 4 diluições, ou seja, enquanto alguns indivíduos não mais percebiam a presença de um odor em uma dada diluição do extrato, outros ainda detectavam o odor no efluente do extrato em quatro diluições acima. Com base nos resultados obtidos, os autores reportaram que a grande variação entre indivíduos com relação aos seus *thresholds* de detecção dos compostos presentes no extrato, pode ter contribuído para as diferenças observadas entre os aromagramas individuais gerados através do experimento.

Métodos de diluição como AEDA e CHARM, por fundamentarem-se em *thresholds* de detecção para avaliar o poder odorífero de compostos voláteis presentes em um extrato ou isolado, são passíveis de crítica.

De acordo com a Lei de Stevens (STEVENS, 1957; STEVENS, 1961), a intensidade do odor (I) de um composto cresce com sua concentração de acordo com a seguinte equação:

$$I = k (C - T)^n$$

onde: C representa a concentração do composto em um dado meio, T o seu *threshold* naquele meio, n é um expoente proporcional ao poder odorífero do composto no meio e k é uma constante de proporcionalidade.

Portanto, de acordo com a Lei de Stevens, dois diferentes compostos presentes em um dado meio -ar, água, matriz do alimento, etc- em uma mesma concentração (C), e apresentando valores similares de *threshold* (T), porém possuindo diferentes expoentes (n), produzirão diferentes intensidades de odor (I) e conseqüentemente promoverão diferentes impactos odoríferos no meio avaliado - ar, água, matriz alimentar, etc (Da Silva et al, 2004). Esses fatos não são levados em consideração por nenhuma das técnicas de diluição sucessiva, CHARM ou AEDA.

O método OSME, por sua vez, acessa diretamente o impacto odorífero do volátil (I) no efluente cromatográfico, permitindo inclusive, se necessário, a determinação do poder odorífero (n) do composto no efluente, conforme realizado por Da Silva et al (1994).

OSME é uma técnica de avaliação sensorial tempo-intensidade, na qual o indivíduo avalia a intensidade dos odores presentes no efluente que deixa a coluna cromatográfica, ao mesmo tempo em que descreve a qualidade do odor percebido (Figura 1A). Assim, com o auxílio de um “mouse” de computador, o julgador treinado registra em uma escala alocada na tela do computador, a intensidade do estímulo odorífero ao longo do tempo de eluição do mesmo no efluente cromatográfico. Esta escala pode ter de 9 a 15 pontos, ser estruturada ou não, sendo ancorada nos extremos esquerdo e direito, nos termos “nenhum” e “forte”, respectivamente (McDANIEL et al, 1990; DA SILVA et al, 1993; DA SILVA et al, 1994; CARDELLO et al, 2003; DA SILVA et al, 2004; ALMEIDA, 2006; CIAMPONE, 2007). Os dados gerados pelo julgador são armazenados em um computador e posteriormente integrados através de um software específico, o SCDTI – Sistema de Coleção de Dados Tempo-Intensidade (CARDELLO et al, 2003) desenvolvido, com apoio da FAPESP, pelas Faculdades de Engenharia de Alimentos e Engenharia Elétrica da UNICAMP. SCDTI gera uma figura intitulada “aromagrama”, muito semelhante a um cromatograma, onde os compostos voláteis percebidos pelo julgador no efluente cromatográfico correspondem a picos na figura. No aromagrama, picos mais altos indicam compostos de maior importância odorífera no efluente cromatografico (Figura 1B).

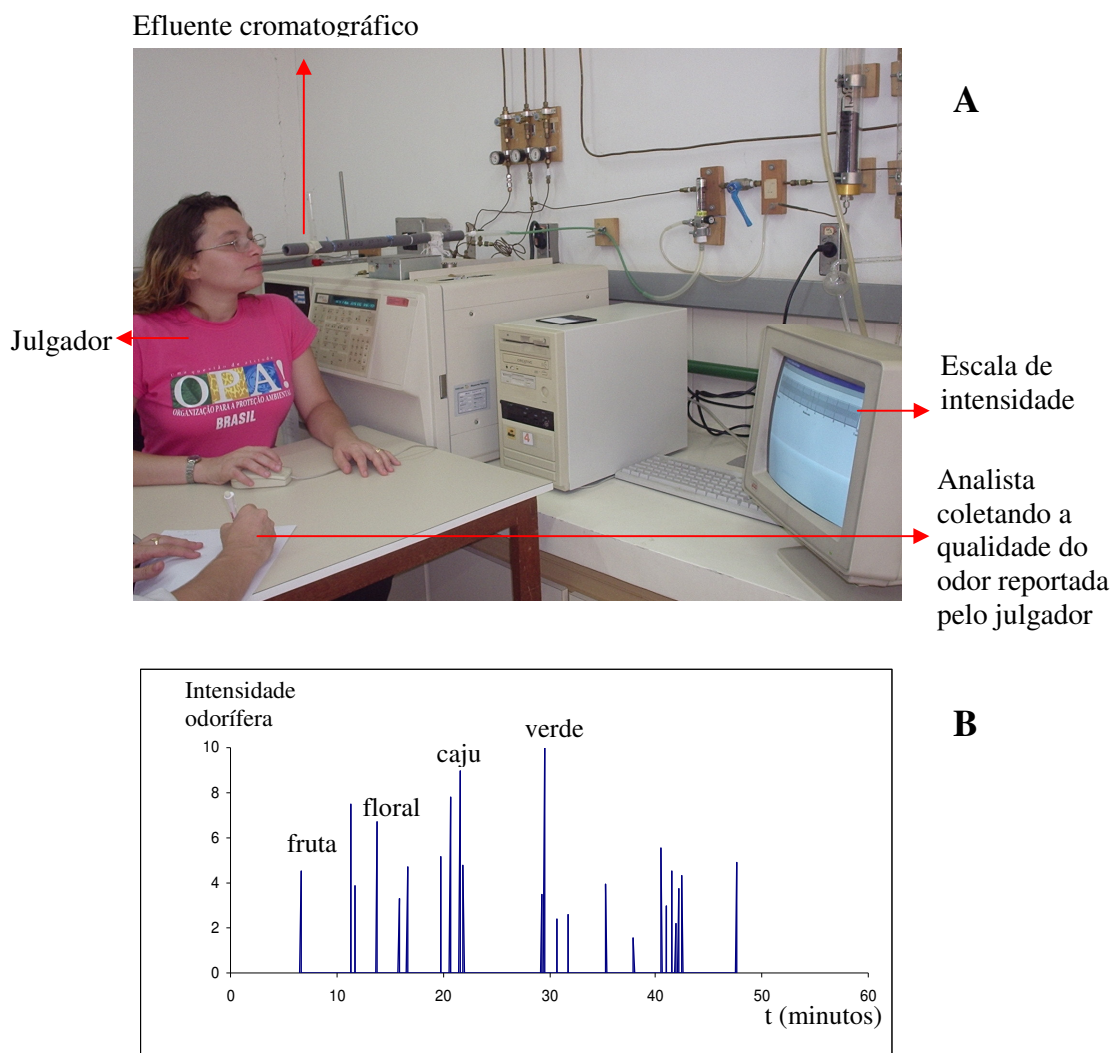


Figura 1: A) Proveedor avaliando a qualidade e intensidade odorífera dos compostos voláteis que deixam a coluna cromatográfica; B) Exemplo de um aromagrama obtido através da técnica OSME.

Utilizando a técnica OSME, Da Silva et al (1994) treinaram quatro indivíduos para avaliar cinco sistemas-modelo, cada um contendo os mesmos seis compostos químicos em seis diferentes concentrações. Cada julgador analisou cada amostra em quatro replicatas. Foram utilizadas referências de intensidade para ancorar a escala de intensidade (16 pontos) a fim de reduzir a variabilidade entre os indivíduos. O estudo revelou ser possível, utilizando OSME, medir a potência odorífera (n) dos compostos voláteis no

efluente cromatográfico e estimar, com adequado consenso e reprodutibilidade entre os julgadores, a importância odorífera de cada composto.

Almeida (2006), utilizando a técnica OSME em pesquisa realizada com óleos e essências naturais de laranja, verificou que alguns compostos identificados através de CG-EM e que apareciam em altas proporções no efluente cromatográfico, apresentaram baixa potência odorífera. Dentre eles, o limoneno, que representava 85% da área total do cromatograma, e, no entanto, seu odor foi percebido por apenas um dos cinco julgadores de OSME e, ainda assim, com uma intensidade inferior a 2 em uma escala de 9 pontos. Esses resultados confirmam aqueles obtidos por Moshonas e Shaw (1990), Shaw (1991) e Bettini (1995). Por outro lado, compostos apresentando pequenas áreas no cromatograma, como β -terpineol (descrito como laranja, casca de laranja, cítrico, floral), citronelal (casca de laranja, cítrico, albedo e verde), undecanal (laranja, cítrico, fruta cozida, cidreira), acetato de α -terpenila (cítrico, casca de laranja, tangerina, chá de hortelã) e acetato de nerila (casca de laranja, tangerina, frutal, verde), mostraram ser voláteis de alto impacto odorífero no efluente cromatográfico (Almeida, 2006). Da mesma forma, Garcia (2000) em um estudo sobre óleo essencial de laranja, utilizando a técnica OSME, também identificou voláteis de grande impacto odorífero para o aroma e sabor do suco fresco, os quais estavam representados por picos de áreas muito pequenas no cromatograma do isolado analisado por CG. Garcia (2000) concluiu ainda que o aromagrama consensual gerado através da técnica OSME pela equipe de julgadores comprovou ser um meio eficiente e simples de acessar a importância odorífera dos voláteis presentes no suco.

Linssen et al (1993) propuseram um outro método CG-O, intitulado “Olfactometry Global Analysis” (OGA). De acordo com este método, dez ou mais indivíduos não treinados registram a presença de compostos odoríferos no efluente cromatográfico, bem como o tempo de eluição em que foram percebidos. No OGA, a importância odorífera de um composto é estimada pela proporção de julgadores que conseguem percebê-lo no efluente cromatográfico da amostra. Não há diluição do extrato e o aromagrama é construído graficando-se o número de julgadores que perceberam cada composto odorífero no efluente cromatográfico *versus* o tempo inicial e final de percepção. Portanto, quanto maior o número de julgadores que perceberam determinado odor no efluente cromatográfico, maior será sua importância no aroma do produto.

Le Guen et al (2000) realizaram um estudo com mariscos e compararam o desempenho das metodologias AEDA, OSME e OGA na identificação dos compostos odoríferos mais potentes. Para avaliar as amostras através da técnica OGA, participaram nove julgadores que possuíam experiência em CG-O. Para as análises de OSME, inicialmente foram recrutados nove indivíduos, os quais foram treinados para utilizar escala de intensidade de 9 pontos, usando para isso diferentes concentrações de padrões de compostos. Após treinamento, quatro indivíduos foram selecionados para serem os julgadores nas análises realizadas com mariscos utilizando a técnica OSME. Estes julgadores foram selecionados com base na repetibilidade alcançada durante as sessões de treinamento. Dois indivíduos que apresentaram maior sensibilidade e repetibilidade durante as análises em OGA e OSME foram selecionados para avaliar o extrato de marisco utilizando AEDA. Foi possível verificar que, apesar da diferença de sensibilidade entre

indivíduos utilizando AEDA, os julgadores foram capazes de ordenar de forma muito similar em termos de importância odorífera, os voláteis presentes no efluente cromatográfico. O método OSME revelou, como já reportado por Da Silva et al (1994), que quando a concentração de certo composto no efluente cromatográfico é modificada durante o experimento, os indivíduos percebem e relatam a mudança na intensidade de odor do mesmo no efluente cromatográfico, a despeito do curto período que eles/elas têm para reportar o estímulo na escala de intensidade exposta na tela do monitor. Os três métodos foram estatisticamente comparados entre si através do coeficiente de correlação de Pearson. De acordo com os autores, correlações altamente positivas ($p < 0,0003$) foram observadas entre as três técnicas. Utilizando-se o coeficiente de determinação (R^2) para julgar o grau de consenso entre as técnicas, os autores verificaram que os mesmos (R^2) variaram entre 0,28 e 0,64, e que OSME foi o método que melhor correlacionou-se com as demais técnicas. O menor consenso foi obtido entre AEDA e OGA. As mais graves faltas de consenso entre as técnicas ocorreram para compostos de menor impacto odorífero e isso ocorreu entre os voláteis que apresentaram frequência de respostas menor que 3, segundo OGA, e FD menor que 3, segundo AEDA. Os autores relataram que OGA revelou-se a técnica mais fácil de utilizar, tanto por requerer menor número de corridas cromatográficas, como por empregar julgadores não treinados. OSME, por sua vez, foi considerada a técnica mais trabalhosa, tanto por requerer julgadores altamente treinados, como por necessitar maior número de corridas cromatográficas (4 julgadores x 4 repetições). Entretanto, foi a técnica que apresentou maior precisão, segundo os autores. AEDA também exigiu um grande número de corridas cromatográficas, porém como apenas dois julgadores são exigidos, esta técnica foi considerada de uso mais fácil que OSME. Segundo Le Guen et al (2000), a escolha do método deve levar em conta os objetivos do estudo; assim, para se obter resultados mais

precisos, o método recomendado seria OSME. No entanto, se o tempo requerido para as análises for um fator crucial, o método recomendado seria o OGA.

2.4. Compostos voláteis associados ao aroma de caju

Embora não constituam um grande grupo dentro da área de química de aromas, alguns pesquisadores (MACLEOD e TROCONIS, 1982; MACIEL et al, 1986; BICALHO et al, 2000; VALIM et al, 2003; GARRUTI et al, 2003) ao longo dos últimos 30 anos, têm procurado identificar compostos voláteis presentes em caju e produtos derivados, bem como determinar a importância de cada volátil sobre o aroma exótico desse pseudofruto de origem tropical.

Macleod e Troconis (1982) analisaram através de cromatografia gasosa – espectrometria de massa (CG-EM) extrato de essência aquosa de caju obtido através da técnica de destilação-extração simultâneas de pseudofrutos provenientes da Venezuela. Foram detectados no extrato 46 compostos voláteis, sendo 25 identificados através da comparação dos tempos de retenção e espectros de massas experimentais com os encontrados em literatura. Outros 12 compostos foram caracterizados quanto as suas classes químicas, tomando-se como base a semelhança de seus espectros de massas com os encontrados em literatura para cada classe de compostos. Nove voláteis detectados na amostra não puderam ser identificados. Dentre os compostos identificados, 38% eram terpenos e 28% aldeídos. Acessando sensorialmente os efluentes cromatográficos através de CG-*sniffing*, os autores identificaram os compostos hexanal, 3-careno, limoneno, *trans*-

2-hexenal e o benzaldeído como sendo os que apresentaram maior importância odorífera dentre o conjunto de voláteis por eles extraídos do caju.

Maciel et al (1986), utilizando técnica de *headspace* dinâmico para isolar e concentrar os compostos voláteis presentes em suco fresco integral e suco processado de caju, identificaram 52 compostos através de CG-EM. As identificações foram realizadas com base na comparação dos índices de Kováts e dos espectros de massas experimentais com os disponíveis na biblioteca do equipamento e na literatura. Oito compostos adicionais tiveram somente suas classes químicas identificadas. Dentre os compostos identificados encontravam-se ésteres, álcoois, terpenos, aldeídos, ácidos, cetonas e compostos sulfurados. Os autores acessaram os efluentes cromatográficos através de CG-*sniffing* e concluíram que o aroma do caju é uma combinação de muitos compostos voláteis; entretanto a classe de compostos que apresentou maior importância tanto qualitativamente quanto quantitativamente no aroma do suco de caju, segundo os autores, foi a dos ésteres. Entre os compostos importantes odorificamente citados no estudo de Maciel et al (1986) estavam o butirato de metila e etila e o isovalerato de etila os quais foram percebidos pelos julgadores como apresentando notas de aroma doce e frutal; e os ácidos isobutírico e isovalérico, os quais contribuíram com notas de odor pungente e azedo.

Bicalho et al (2000) também extraíram compostos voláteis de caju, utilizando técnica de extração-destilação simultâneas e adsorção em amberlite XAD-2. Foram identificados 69 compostos voláteis, com base em similaridade dos espectros obtidos com os disponíveis na biblioteca do equipamento e comparação dos índices de retenção, calculados a partir de uma série homóloga de alcanos injetados (C8-C21) nas condições de

análise do extrato avaliado, comparando-os aos índices de retenção encontrados em literatura. Dos 69 voláteis identificados 62 compostos também foram quantificados. A maioria dos compostos eram ésteres (40%), seguidos pelos terpenos (20%), 14% hidrocarbonetos, 9% ácidos graxos, 8% aldeídos, 3% álcoois, 3% lactonas, 1% cetonas, 1% compostos fenólicos e 1% isoprenóides. Dentre os compostos majoritários encontravam-se: 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila, que representou 70% da massa total dos voláteis isolados; hexanoato de etila, 2-metil-2-butenato de etila, cinamato de etila, ácido hexadecanóico e γ -dodecalactona. Porém, estes autores não acessaram os voláteis identificados por nenhuma técnica olfatométrica.

Valim et al (2003), utilizando técnicas de extração-destilação simultâneas e microextração em fase sólida, analisaram néctares de caju, com o objetivo de identificar compostos voláteis de impacto odorífero no produto. Os extratos foram analisados através de CG-EM e CG-O. Dois indivíduos treinados detectaram, nos efluentes cromatográficos de duas amostras de néctares de caju testadas, 44 voláteis odoríferos. Destes, 27 voláteis foram positivamente identificados com base em seus descritores de aroma, índices de Kováts e espectros de massas comparativamente a de padrões puros. Adicionalmente, 4 voláteis sulfurados foram identificados com base em seus descritores de aroma, índices de Kováts e resposta em detector específico. Finalmente, 7 compostos foram tentativamente identificados com base apenas em seus descritores de aroma e índices de Kováts. Os autores relataram que alguns picos majoritários (detectados pelo detector de ionização de chama), como o limoneno, benzaldeído e benzoato de etila representaram voláteis de baixo impacto odorífero no efluente cromatográfico. Contrariamente, alguns compostos que apresentaram respostas intensas na CG-O, apresentaram-se como pequenos picos no

cromatograma, como por exemplo: metional (descrito como batata), *cis*-2-nonenal (descrito como gerânio, metálico) e vanilina (doce). Essa ocorrência ressalta a grande importância da CG-O nos estudos sobre voláteis de impacto odorífero. Cerca de 10 compostos, entre eles ésteres, lactonas e aldeídos, foram caracterizados pelos julgadores como possuindo odor ‘floral’ e ‘frutal’. Entre eles encontravam-se o butanoato de etila (descrito como doce e frutal), o isobutirato de etila (doce, frutal), 3-metil-butanoato de etila (caju), 2-metil-butanoato de etila (doce, frutal), *trans*-2-nonenal (floral, doce), γ -decalactona (fruta seca, doce), δ -decalactona (doce, côco) e γ -dodecalactona (doce, floral, frutal). A γ -dodecalactona e δ -decalactona foram os compostos que apresentaram maior impacto de aroma no efluente cromatográfico das duas amostras, e juntamente com a γ -decalactona, foram os compostos que contribuíram para as notas de aroma ‘doce’ e ‘frutal’ presentes em caju, segundo os autores.

Garruti et al (2003), utilizando técnica de concentração e isolamento de compostos voláteis presentes em *headspace* além de CG-EM, identificaram 44 compostos presentes em caju, sendo 13 positivamente identificados através da comparação dos índices de Kováts e espectros de massas experimentais com os espectros de padrões puros injetados nas mesmas condições empregadas nas análises. Adicionalmente, 31 voláteis foram identificados através de comparação do IK e espectros de massas experimentais com espectros disponíveis na biblioteca do equipamento utilizado. Finalmente, 4 compostos voláteis foram ainda identificados apenas com base em seus espectros de massas. Dos voláteis identificados, 42% eram ésteres e 14% aldeídos. Cinco julgadores analisaram o efluente cromatográfico do isolado através da técnica OSME. Os compostos que apresentaram maiores intensidades de aroma no efluente cromatográfico foram: ácido 2-

metil-butanóico (descrito como ‘fedido’, ‘doce’, ‘meia suja’), *cis*-3-hexenol (verde, frutal), hexanal (grama, verde) e um composto não detectado pelo DIC (caju, frutal, floral), cujo índice de Kováts em coluna de fase polar DB-Wax foi igual a 1605.

Grande parte dos voláteis identificados por Garruti et al (2003) que apresentaram intensidades moderadas de aroma, eluíram no início do cromatograma, dentre eles encontravam-se vários metil e etil ésteres, como butanoato de metila, 3-metil butanoato de metila, 3-metil pentanoato de metila, butanoato de etila, 2-metil butanoato de etila, 3-metil butanoato de etila; todos descritos principalmente como ‘caju’, ‘doce’, ‘frutal’ e ‘floral’. Alguns voláteis que apresentaram baixa intensidade odorífera no efluente cromatográfico, mas foram percebidos por um longo período de tempo, fornecendo com isso uma grande área sobre o pico de aroma, foram também considerados como importantes compostos para o aroma característico de caju, dentre eles foram identificados: 3-metil-pentanoato de etila, (descrito como ‘caju’, ‘ácido’), octanal (‘eucalipto’, ‘cítrico’, ‘menta’), nonanal (‘doce’, ‘perfume’, ‘óleo de amêndoa’) e octanoato de etila (‘frutal’, ‘côco’, ‘floral’). Finalmente, os voláteis odoríferos considerados como os mais importantes para a formação do aroma característico de caju foram agrupados em 4 categorias, em função da qualidade de aroma percebido em cada composto, quais sejam: 1) voláteis descritos como ‘caju’, ‘doce’, ‘frutal’: 3-metil-butanoato de etila, 3-metil-butanoato de metila, butanoato de etila, *trans*-2-butenato de etila, butanoato de metila, 3-metil-pentanoato de metila; 2) voláteis descritos como possuindo notas verdes de aroma: *cis*-3-hexenol, 2-metil-2-pentenal e hexanal; 3) voláteis descritos como possuindo aromas florais/doce: sesquiterpenos e, 4) compostos de odor desagradável, como o ácido 2-metil butanóico e alguns compostos não identificados ou não detectados pelo DIC. Os resultados da CG-EM e da CG-O levaram os

autores a concluírem, assim como outros pesquisadores já haviam relatado, que o aroma característico de caju é resultado da combinação de vários compostos voláteis. A técnica OSME, de acordo com os autores, foi fundamental para se estimar a importância odorífera de cada composto na formação do aroma global de caju (GARRUTI et al, 2003).

Contrariamente ao estudo de Macleod e Troconis (1982) as demais pesquisas (Maciel et al, 1986; Bicalho et al, 2000; Valim et al, 2003; Garruti et al, 2003) verificaram que a maior parte dos voláteis presentes em caju eram ésteres, os quais contribuem com as notas aromáticas “frutais” e “doce”, encontradas no caju.

De um modo geral, a maior parte das citadas pesquisas verificou que, dentre os compostos voláteis de importância para o aroma de caju, encontravam-se os ésteres como butanoato de metila e etila, 3-metil-butanoato de etila e 2-metil-butanoato de etila, os quais contribuem com notas de aroma descritas como “frutais”, “caju” e “doce”. Também foram identificados como importantes compostos voláteis para o aroma de caju, o aldeído hexanal e o álcool *cis*-3-hexenol, os quais possuem aromas descritos como “verde” e “grama”. Finalmente, alguns álcoois, como o 3-metil-butanol e ácidos, como o 2-metil-butanóico, foram também identificados como voláteis de importância odorífera para o caju, conferindo notas desagradáveis de aroma, descritas como “fermentado” e “chulé”.

A Tabela 1 apresenta os compostos voláteis identificados em suco fresco de caju, suco processado, néctar e essência aquosa de caju, reportados em literatura científica até o momento. A Tabela 1 foi elaborada a partir de tabela similar apresentada em Franco e Janzantti (2005), atualizando-se as informações.

Tabela 1: Compostos voláteis presentes em suco de caju fresco, suco processado, néctar e em essência aquosa.

Compostos Voláteis Identificados ^a	Bibliografia				
	Garruti et al ¹	Valim et al ²	Bicalho et al ³	Maciel et al ⁴	Macleod & Troconis ⁵
<i>Ésteres</i>					
Acetato de amila	X				
2-metil-2-butenato de butila			X		
Acetato de etila	X				X
Butanoato de etila	X	X			
2-butenato de etila			X		
<i>Trans</i> -2-butenato de etila	X				
Decanoato de etila			X		
Dodecanoato de etila			X		
Hexadecanoato de etila			X		
Hexanoato de etila	X		X	X	
2-hexenoato de etila			X		
<i>Trans</i> -2-hexenoato de etila	X				
<i>Trans</i> -3-hexenoato de etila	X		X		
2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila	X		X		
2-metil- butanoato de etila		X	X		
3-metil-butanoato de etila	X	X	X		
2-metil-2-butenato de etila	X		X		
3-metil-pentanoato de etila	X				
Miristato de etila			X		
Octanoato de etila	X		X		X
<i>Trans</i> -2-octenoato de etila			X		
Pentanoato de etila	X				
Propanoato de etila	X				
3-metil-butanoato de <i>cis</i> -3-hexenila				X	
Acetato de hexila				X	
2-metil-2-butenato de hexila			X		
Acetato de isoamila	X				
Butanoato de isoamila				X	
Isovalerato de isoamila				X	
Acetato de isobutila				X	
Butanoato de metila	X				
2-butenato de metila	X			X	
Hexanoato de metila	X		X		
2-hexenoato de metila ¹	X				
3-metil-butanoato de isobutila				X	
Isovalerato de metila			X		
2-metil-butanoato de metila	X				

Tabela 1: continuação. Compostos voláteis presentes em suco de caju fresco, suco processado, néctar e em essência aquosa.

Compostos Voláteis Identificados^a	Garruti et al¹	Valim et al²	Bicalho et al³	Maciel et al⁴	Macleod & Troconis⁵
2-metil-2-butenato de metila			X		
2-metilenebutanoato de metila	X				
3-metil-pentanoato de metila	X				
3-metil-hexanoato de butila				X	
2-metil-butanoato de hexila				X	
Isopentanoato de pentila			X		
<i>Álcoois</i>					
butanol	X				
2-butoxi etanol	X				
hexadecanol			X	X	
hexanol	X			X	
2-hexanol	X				
3-hexanol	X				
<i>Cis</i> -3-hexen-1-ol	X			X	X
3-metil-butanol	X				
2-metil-pentan-1-ol					X
nonanol				X	
octadecanol			X		
octanol	X	X		X	
1-octen-3-ol		X			
pentanol	X				
<i>Hidrocarbonetos</i>					
pentacosano				X	
pentadecano			X	X	
tetracosano				X	
tetradecano			X	X	
tricosano				X	
tridecano			X	X	
undecano				X	
4,4-dimetil-heptano				X	
docosano				X	
Metil-ciclohexano					X
dimetil-ciclohexano					X
eicosano			X	X	
heneicosano				X	
heptadecano			X		X
hexadecano			X		
nonadecano			X	X	
octadecano			X		
octano				X	X
<i>o</i> -xileno					X

Tabela 1: continuação. Compostos voláteis presentes em suco de caju fresco, suco processado, néctar e em essência aquosa.

Compostos Voláteis <i>Identificados</i> ^a	Garruti et al ¹	Valim et al ²	Bicalho et al ³	Maciel et al ⁴	Macleod & Troconis ⁵
<i>p</i> -xileno					X
<i>Compostos aromáticos</i>					
acetofenona	X			X	X
benzaldeído	X	X	X	X	X
(E)-ácido cinâmico				X	
Benzoacetato de etila			X		
Benzoato de etila	X		X		
<i>Trans</i> -cinamato de etila			X		
<i>Cis</i> -cinamato de etila			X		
4-etil-benzaldeído	X				
Benzoato de hexila			X		
<i>Trans</i> -cinamato de metila			X		
Benzoato de metila			X		
2-metil benzoato de butila				X	
nonil fenol			X		
naftaleno			X		
Ácido fenil acético		X			
2-fenil-etanal			X	X	
tolueno				X	X
vanilina		X			
<i>Terpenos</i>					
(<i>trans</i>)- α -bergamoteno			X		
(<i>cis</i>)- α -bergamoteno			X		
biciclogermacreno				X	
β -bisaboleno			X		
γ -cadineno			X	X	
δ -cadineno			X	X	
α -cadinol			X		
α -calacoreno			X		
3-careno					X
cariofileno			X	X	X
α -copaeno				X	
α -cubebeno			X		
o-cimeno			X		
α -murulol			X		
eugenol ¹		X			
α -felandreno					X
geranil acetona			X		
germacreno				X	
limoneno			X	X	X
α -muroleno				X	

Tabela 1: continuação. Compostos voláteis presentes em suco de caju fresco, suco processado, néctar e em essência aquosa.

Compostos Voláteis Identificados ^a	Garruti et al ¹	Valim et al ²	Bicalho et al ³	Maciel et al ⁴	Macleod & Troconis ⁵
γ -muroleno			X	X	
α -selineno					X
α -terpineno					X
triciclono				X	
Ácidos					
Ácido acético	X	X		X	
Ácido butanóico		X			
Ácido decanóico			X		
Ácido dodecanóico			X	X	
Ácido hexadecanóico			X	X	
Ácido isovalérico	X			X	
Ácido 2-metil-butanóico	X	X			
Ácido nonanóico			X	X	
Ácido octadecanóico				X	
Ácido octanóico			X		
Ácido oléico				X	
Ácido tetradecanóico			X	X	
Aldeídos e cetonas					
3-metil-butanal					X
(<i>t,t</i>)-2,4-decadienal		X			
(<i>t,c</i>)-2,4-decadienal		X			
(<i>trans</i>)-2-decenal				X	
(<i>cis</i>)-2-decenal		X			
Fenil acetaldéido					X
furfural			X	X	X
hexadecanal				X	
hexanal	X		X		X
(<i>t</i>)-2-hexenal	X			X	X
(<i>c</i>)-3-hexenal ¹		X			
3-hidroxi-2-butanona	X				
5-metil-furfural		X			
6-metil-5-hepten-2-ona			X		
2-metil-2-pentenal ¹	X				
(<i>t,t</i>)-2,4-nonadienal		X			
(<i>t,c</i>)-2,4-nonadienal		X			
nonanal	X			X	X
(<i>trans</i>)-2-nonenal		X			X
(<i>cis</i>)-2-nonenal		X			
(<i>cis</i>)-1,5-octadien-3-ona		X			
octanal	X			X	
1-octen-3-one		X			
(<i>trans</i>)-2-undecenal		X			

Tabela 1: continuação. Compostos voláteis presentes em suco de caju fresco, suco processado, néctar e em essência aquosa.

Compostos Voláteis Identificados ^a	Garruti et al ¹	Valim et al ²	Bicalho et al ³	Maciel et al ⁴	Macleod & Troconis ⁵
<i>Lactonas</i>					
γ -decalactona		X			
δ -decalactona		X			
γ -dodecalactona		X	X		
γ -hexalactona	X				
γ -nonalactona			X		
δ -octalactona	X				
<i>Miscelaneos</i>					
β -damascenona		X			
dimetil disulfeto		X			
(trans)-4,5-epoxi-(trans)-2-decenal ⁱ		X			
furaneol		X			
homofuraneol		X			
metional		X			

¹estudo com suco fresco de caju reportado em Garruti *et al* (2003); ²estudo com néctar de caju reportado em Valim *et al* (2003); ³estudo com suco fresco reportado em Bicalho *et al* (2000); ⁴estudo com sucos fresco e processado reportado em Maciel *et al* (1986); ⁵estudo com essência aquosa reportado em Macleod & Troconis (1982). ⁱcomposto tentativamente identificado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matéria-prima

Três diferentes classes de produtos foram caracterizados no presente estudo, quais sejam: 1) *water phase* gerada durante a concentração de suco natural de caju, 2) *condensado aquoso* obtido por simples condensação da água evaporada durante a etapa de concentração de suco de caju e, 3) *essências naturais* geradas através da destilação fracionada de *water phase* de caju. Descreve-se a seguir, cada um dos materiais mencionados: *water phase*, *condensado aquoso* e *essências* naturais de caju.

3.1.1. *Water phase* de caju

Uma *water phase* foi obtida durante a concentração de suco de caju, nas instalações de uma indústria processadora de sucos tropicais da região Nordeste, a qual por questões de confidencialidade de informações será intitulada neste estudo como “Empresa A”. A concentração foi realizada em evaporador de filme descendente (Figura 2) e a coleta da amostra de *water phase* feita através de um recuperador de aromas.

A *water phase* foi recolhida em dois recipientes de plástico de aproximadamente 20 litros cada um, os quais estavam completamente limpos e higienizados. A *water phase* foi imediatamente congelada e conservada a -15°C , sendo posteriormente transportada via aérea até a Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, Campinas, SP, para sua caracterização sensorial, para a determinação de seu perfil de compostos voláteis e do seu perfil de voláteis de importância odorífera.



Figura 2: Evaporador de filme descendente utilizado na concentração do suco de caju (Empresa A) que gerou a *water phase* utilizada na presente pesquisa.

3.1.2 Condensado Aquoso

A partir da concentração de suco de caju, realizada em evaporador tipo LUWA, em indústria localizada na região Nordeste do país, intitulada neste estudo como “Empresa B”, obteve-se por simples condensação da água evaporada durante o processo, um material aquoso contendo em alta diluição, compostos que evaporaram junto com a água. Na presente pesquisa este material foi denominado *condensado*. Coletou-se cerca de 30 litros de condensado, o qual foi recolhido em um recipiente de plástico de 20 litros e dois recipientes de 5 litros, completamente limpos e higienizados. A seguir o condensado foi congelado, conservado a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ e transportado via aérea até a Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, para sua caracterização sensorial e determinação do perfil de compostos voláteis.

3.1.3 Essências naturais de caju

Cerca de 40 litros de *water phase* de caju, obtida durante a concentração de suco em evaporador *Centri-Therm* através de coleta em unidade de recuperação de aromas, foi fornecida por empresa processadora de sucos intitulada neste estudo como “Empresa C”. A *water phase* foi recolhida em um recipiente de plástico, completamente limpo e higienizado. A seguir ela foi congelada, conservada a -15°C e transportado por via aérea e terrestre até a empresa Flavortec Aroma de Frutas Ltda, localizada em Pindorama (São Paulo), onde foi submetida à destilação fracionada, gerando nove essências naturais de caju.

A destilação foi realizada em coluna a 1 atm de pressão e temperatura de 98°C . Os voláteis de cada essência foram condensados a uma temperatura de -6°C e coletados em recipientes plásticos. A primeira essência incluiu os compostos mais voláteis, ou seja, aqueles que eluíram mais rapidamente da coluna. A última essência correspondeu aos que eluíram por último da coluna. A primeira essência foi intitulada essência 1, a segunda essência 2 e assim sucessivamente, até a essência 9, contendo compostos de menor volatilidade. As amostras geradas foram armazenadas em recipientes de plástico, congeladas a -18°C e transportadas via terrestre até o Laboratório de Análise Sensorial da UNICAMP onde foram mantidas a -18°C até o momento das análises.

3.2. Avaliação sensorial

3.2.1. *Water phase*

O aroma da *water phase* de caju foi avaliado sensorialmente por uma equipe composta por 10 julgadores treinados e selecionados. Para compor essa equipe, foram inicialmente convidados alunos de pós-graduação, alunos de graduação e funcionários da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas (FEA/UNICAMP), de ambos os sexos. Treze voluntários foram selecionados em função do interesse e disponibilidade de tempo para o treinamento e realização das subseqüentes análises sensoriais. Todos os procedimentos de avaliação sensorial das amostras do

presente estudo foram previamente analisados e aprovados pelo Comitê de Ética da UNICAMP (protocolo n° 642/2003).

Cada indivíduo participou de três sessões de treinamento, nas quais foram apresentadas aos participantes, seis diluições de suco integral de caju fresco em água potável (diluições 1:1, 1:2, 1:4, 1:10, 1:20 e 1:40). As amostras (40 mL) foram servidas em cálices opacos tipo tulipa, tampados com vidro relógio. Os indivíduos foram solicitados a cheirá-las, memorizar seus respectivos odores, e observar diferenças de intensidade entre as amostras.

Após o término das sessões de treinamento, foi realizado um teste para selecionar, dentre os voluntários treinados, aqueles com adequado poder discriminativo e repetibilidade de julgamentos. Assim, cada julgador recebeu três diferentes amostras de suco de caju (diluições 1:4, 1:10 e 1:20 do suco integral) e foi solicitado a avaliar a intensidade de aroma de caju fresco presente em cada amostra, utilizando uma escala não estruturada de 9 cm (Figura 3). Todos os julgadores realizaram o teste em três repetições, avaliando as amostras em cabines individuais, iluminadas com luz vermelha para mascarar possíveis diferenças na aparência das mesmas.

Nome:	n° Sessão:	Data:
Avalie a intensidade do AROMA CARACTERÍSTICO DE CAJU FRESCO em cada amostra, utilizando a escala abaixo:		
n° Amostra		
_____	Fraca	Forte
_____	Fraca	Forte
_____	Fraca	Forte
Comentários: _____		

Figura 3: Ficha para avaliação de aroma característico de caju.

Utilizando-se o programa estatístico SAS[®] (2000), os dados de cada provador foram analisados através de análise de variância univariada (ANOVA), tendo como fontes de variação: amostra e repetição. Assim, para cada indivíduo, foi calculado o nível de significância (p) para $F_{amostra}$ e $F_{repetição}$. Os indivíduos que apresentaram boa capacidade discriminatória (p para $F_{amostra} \leq 0,05$), boa reprodutibilidade nos julgamentos (p para $F_{repetição} \geq 0,05$) e avaliação consensual com os demais participantes da equipe sensorial, foram selecionados para compor a equipe sensorial treinada, conforme recomendado pela ASTM (1981) e Damásio e Costell (1991). Assim, fizeram parte da equipe de julgadores da *water phase* de caju dez indivíduos, sendo oito (8) do sexo feminino e dois (2) do sexo masculino.

Na seqüência, a equipe treinada foi solicitada a avaliar a *water phase* do presente estudo. Para a avaliação, uma alíquota de 7 µl da *water phase* foi transferida através de uma micropipeta da marca Gilson, para uma fita de papel própria para avaliação sensorial de essências e perfumes (IFF Essências e Fragrâncias Ltda, Taubaté, SP) e imediatamente fornecida ao julgador (Figura 4).



Figura 4: *Water phase* sendo transferida para uma fita de papel e entregue para o julgador realizar a avaliação sensorial.

Após cheirar a fita de papel, o julgador foi solicitado a indicar, através de uma escala não estruturada de 9 cm, a intensidade de aroma característico de caju presente na amostra, descrevendo também as notas aromáticas percebidas (Figura 5).

Nome: _____ Data: _____

Por favor, avalie a intensidade de AROMA CARACTERÍSTICO de caju da amostra, de acordo com a escala abaixo: N° AMOSTRA ____

|-----|
Fracá Forte

Descreva as notas aromáticas percebidas na amostra:

Figura 5: Ficha de avaliação sensorial da *water phase* de caju.

Os dados quantitativos gerados pela equipe sensorial foram analisados através de média e desvio padrão, utilizando-se o software Microsoft Office Excel 2003. Os dados descritivos foram computados através do cálculo de porcentagem com que cada nota aromática foi citada pelos julgadores.

3.2.2. Condensado aquoso

A análise sensorial do *condensado* de caju foi realizada pela mesma equipe sensorial que avaliou a *water phase*, utilizando a mesma metodologia e procedimentos anteriormente descritos.

3.3. Perfil dos compostos voláteis

3.3.1. Extração e concentração dos compostos voláteis

Os compostos voláteis presentes na *water phase*, no *condensado aquoso* e nas nove *essências* geradas por destilação fracionada foram submetidos à técnica de extração líquido-líquido por solvente, utilizando-se diclorometano. Em cada extração, cerca de 40 mL de amostra (*water phase*, *condensado aquoso* ou *essências*) foram colocados em funil de separação, adicionando-se 5 mL de diclorometano (Figura 6). Após agitação leve, coletou-se em tubo de ensaio a fase mais densa, composta pelo diclorometano e pelos compostos voláteis extraídos. A seguir, mais 5 mL de diclorometano foram adicionados à mesma amostra contida no balão de separação, e após agitação coletou-se o extrato resultante (fase mais densa) no mesmo tubo de ensaio. Repetiu-se mais uma vez o procedimento, adicionando-se mais 5 mL de solvente, agitando-se e realizando finalmente a coleta do extrato no tubo de ensaio, perfazendo cerca de 15 mL de extrato. A seguir foi adicionado sulfato de sódio anidro ao extrato contendo os voláteis e o tubo de ensaio foi levado ao freezer por duas horas para separação de fase aquosa residual. Após congelamento, o diclorometano contendo os compostos voláteis extraídos da amostra foi cuidadosamente retirado do tubo de ensaio, e transferido para outro tubo de ensaio. Finalmente, o extrato desidratado contendo os voláteis foi concentrado até 0,5 mL sob fluxo de nitrogênio puro, que então foi então transferido para um frasco âmbar para posteriores análises sensoriais e cromatográficas.



Fase mais densa composta por diclorometano e voláteis extraídos da amostra

Figura 6: Funil de separação utilizado na extração dos compostos voláteis das amostras através da extração por solvente.

3.3.2. Avaliação sensorial dos extratos

Os extratos da *water phase* e do *condensado aquoso* foram avaliados pela equipe sensorial conforme metodologia descrita no item 3.2.1. Os julgadores avaliaram a intensidade de aroma característico de caju presente nas amostras, utilizando a ficha de avaliação mostrada na Figura 5. Para verificar a eficiência com que o método de extração isolou voláteis odoríferos importantes para o aroma da *water phase* e do condensado, um teste estatístico (t-teste) foi realizado, utilizando o software Microsoft Office Excel 2003. Assim, a média de intensidade de aroma característico de caju presente tanto na *water phase*, como no condensado, foram comparadas com aquelas percebidas pela equipe sensorial nos respectivos extratos.

Para a avaliação sensorial dos extratos das *essências*, foi utilizada uma segunda equipe de julgadores, recrutados através dos mesmos procedimentos descritos no item 3.2.1. Esta equipe foi adicionalmente treinada para discriminar notas aromáticas de

“cozido” em aroma de caju. Assim, após recrutamento e seleção inicial dos indivíduos, os mesmos participaram de três sessões de treinamento, nas quais foram apresentadas aos participantes, duas diluições de suco integral de caju fresco em água potável (diluições 1:2, 1:6) e suco de caju fresco fervido por cinco minutos. As amostras (40 mL) foram servidas em cálices opacos tipo tulipa, tampados com vidro relógio. Os indivíduos foram solicitados a cheirá-las, memorizar seus respectivos odores, e observar diferenças de qualidade e intensidade entre as amostras.

Após as sessões de treinamento, foi realizado um teste de seleção dos indivíduos. Desta forma, foram servidas três diferentes amostras de suco de caju: duas delas consistindo em diluições de suco fresco em água potável nas proporções 1:2 e 1:4; e a terceira consistindo em suco de caju fervido por três minutos. As amostras foram julgadas em três repetições por todos os julgadores, utilizando a mesma ficha (Figura 3) e procedimentos descritos no item 3.2.1. Os dados foram analisados conforme descrito no item 3.2.1. Finalmente, para compor a equipe de julgadores dos extratos das essências de caju, foram selecionados onze indivíduos, sendo sete (7) do sexo feminino e quatro (4) do sexo masculino.

Na seqüência, os onze julgadores foram solicitados a indicar através de uma escala não estruturada de nove (9) cm, a intensidade de aroma característico de caju em cada um dos nove extratos gerados a partir das nove essências elaboradas pela empresa Flavortec Aroma de Frutas Ltda, Pindorama, SP, além da intensidade de aroma “estranho” e da descrição do aroma estranho (Figura 7). Definiu-se como aroma estranho, qualquer aroma diferente do aroma característico de caju.

Os extratos das essências foram avaliados em triplicata, sendo julgados três extratos em cada sessão. Os extratos foram analisados através de uma fita de papel própria para avaliação sensorial, conforme descrito no item 3.2.1. e mostrado na Figura4.

Os dados gerados pela avaliação sensorial dos extratos foram analisados por ANOVA e teste de Tukey. Os dados descritivos gerados foram computados através do cálculo de porcentagem com que cada nota aromática foi citada pelos julgadores.

Nome: _____ n.º Sessão: _____ Data: _____

Por favor, avalie a intensidade do aroma característico de caju das essências, de acordo com a escala abaixo:

No. Amostra

_____	_____	
	fraca	forte
_____	_____	
	fraca	forte
_____	_____	
	fraca	forte

Comentários: _____

Avalie agora a intensidade de aroma estranho em cada uma das essências, utilizando a escala abaixo:

Descreva o (s) aroma (s):

No. Amostra

_____	_____	_____
	fraca	forte
_____	_____	_____
	fraca	forte
_____	_____	_____
	fraca	forte

Comentários: _____

Figura 7: Ficha de avaliação de aroma dos extratos das essências de caju.

3.3.3. Cromatografia gasosa

Os extratos da *water phase*, do *condensado aquoso* e das nove *essências* foram analisados, em duplicata, através de cromatografia gasosa de alta resolução, para a separação dos compostos voláteis presentes. Para tanto, foi empregado um cromatógrafo gasoso Varian modelo 3600, equipado com detector de ionização de chama (DIC) e injetor split/splitless, operando nas seguintes condições: a) coluna capilar com fase estacionária DB-Wax de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura do filme (JW Scientific); b) hidrogênio como gás de arraste (fluxo de 2,0 mL/min durante as análises dos extratos da *water phase* e *condensado* e fluxo de 2,4 mL/min para os extratos das *essências*); c) programação de temperatura variando da seguinte forma: $T_{\text{inicial}} = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 9 minutos, elevação até 80 °C a 5°C/min, elevação até 100 °C a 1°C/min, elevação até 210 °C a 16°C/min, seguindo-se manutenção da mesma a 210°C (T_{final}) por 20 minutos, totalizando aproximadamente 65 minutos de análise; d) $T_{\text{injetor}} = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, e) $T_{\text{detector}} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$. Foram injetados 2µL de cada extrato, no modo splitless.

3.3.4. Cromatografia gasosa – espectrometria de massas (CG-EM)

Para a identificação dos voláteis presentes nos extratos da *water phase*, do *condensado aquoso* e da *essência* que apresentou maior intensidade de aroma de caju, foi realizada CG-EM. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo gasoso da marca SHIMADZU modelo 17-A, acoplado a um espectrômetro de massas QP-5000 (Kyoto, Japão). As condições empregadas na análise de EM foram: voltagem de ionização de 70eV

(ionização por impacto de elétrons), velocidade de scan de 1 scan s^{-1} e varredura entre 35 e 350 m/z.

Foram utilizadas duas colunas de diferentes polaridades para a obtenção dos espectros de massas dos compostos voláteis extraídos da *water phase* e do *condensado*, sendo uma DB-Wax (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,50 μm de espessura de filme) e a outra DB1 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). A seguinte programação foi utilizada para as duas colunas: a) hélio como gás de arraste com fluxo de 1,4 mL/min; b) temperatura do injetor de 250°C, injetor split/splitless no modo splitless; c) temperatura da interface de 250 °C; d) programação de temperatura: inicial de 35 °C mantida por 5 minutos, elevação até 80 °C a uma taxa de 2°C/min, elevação até 200 °C a 4°C/min, mantendo por 5 minutos, totalizando 62 minutos de análise e; e) volume de injeção: 3 μL .

Para as análises do extrato da *essência* também foram utilizadas duas colunas, sendo uma DB-Wax (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme) e a outra, a mesma DB1 descrita acima. As condições de análises do isolado da *essência* foram: a) hélio como gás de arraste com fluxo de 1,5 mL/min; b) temperatura do injetor de 250 °C, injetor split/splitless no modo splitless; c) temperatura da interface de 250 °C; d) programação de temperatura: inicial de 32 °C mantida por 9 minutos, elevação até 80 °C a uma taxa de 5°C/min, elevação até 100 °C a 1°C/min, elevação até 200 °C a 16°C/min, mantendo-se a temperatura final por 20 minutos, totalizando 65 minutos de análise; e) volume de injeção: 2 μL .

Para auxiliar a identificação de cada composto, foram calculados os índices de Kováts obtidos no CG-EM comparando-os aos índices relatados em literatura (JENNINGS e SHIBAMOTO, 1985; GARRUTI et al, 2003; VALIM et al, 2003; ACREE e ARN, 2005). Para isso, foi preparada uma solução de alcanos em diclorometano (C7 – C28, Sigma) que foi injetada nas mesmas condições utilizadas na análise de CG-EM das amostras, descritas anteriormente. O índice de Kováts de cada composto foi calculado conforme descrito em Ettre (1964).

A identificação de cada composto foi realizada através: i) da comparação do espectro de massas do composto obtido experimentalmente, com os espectros disponíveis na própria biblioteca do equipamento (Class 5000 Wiley), ii) da comparação dos índices de Kováts dos compostos gerados através das colunas DB-Wax e DB1 com aqueles descritos na literatura e que utilizaram colunas de mesma polaridade (JENNINGS e SHIBAMOTO, 1985; GARRUTI et al, 2003; VALIM et al, 2003; ACREE e ARN, 2005) e, iii) da comparação dos espectros de massas dos compostos gerados pelo CG-EM, com os espectros de padrões puros analisados no mesmo CG-EM, nas mesmas condições metodológicas.

Foram considerados compostos *positivamente* identificados, aqueles que apresentaram espectros de massas e índices de Kováts compatíveis aos dos padrões puros injetados e analisados nas mesmas condições do extrato.

Foram considerados como compostos *identificados*, aqueles que apresentaram espectros de massas compatíveis com os fornecidos pela biblioteca do equipamento e índices de Kováts similares aos encontrados em literatura.

Foram considerados como compostos *tentativamente* identificados, aqueles cujos índices de Kováts não foram encontrados em literatura, sendo a identificação baseada somente nas informações geradas pela espectrometria de massas. Desta forma, o espectro de massas do composto foi comparado ao espectro fornecido pela biblioteca do equipamento (Class 5000 Wiley) exigindo-se uma similaridade mínima de 90% entre os dois espectros para que o composto fosse considerado *tentativamente* identificado.

Compostos *não identificados* foram aqueles que não apresentaram espectros similares com os apresentados pela biblioteca disponível no espectrômetro de massas.

3.3.5. CG-olfatometria

O extrato da *water phase* e, o extrato da *essência* que apresentou maior intensidade de aroma de caju fresco foram submetidos à análise CG-olfatométrica, com o objetivo de determinar a importância odorífera dos compostos voláteis presentes nesses materiais.

Para a avaliação CG-olfatométrica, utilizou-se a técnica Osme (DA SILVA et al, 2004; GARRUTI et al, 2003; DA SILVA et al, 1994; DA SILVA et al, 1993; MIRANDA-LOPEZ et al, 1992).

Empregou-se o cromatógrafo Varian modelo 3600 mencionado anteriormente, o qual foi operado nas mesmas condições de separação cromatográfica descritas no item 3.3.3. Entretanto, para as avaliações CG-olfatométricas, a coluna cromatográfica foi desconectada do detector de ionização de chama (DIC) e conectada a uma outra base sem detector do cromatógrafo, a qual foi mantida a 250 °C (Figura 8A). Sobre essa base, foi conectado um suporte de metal (tubo) sobre o qual se encaixava um tubo de vidro que conduzia os efluentes cromatográficos que deixavam a coluna, diretamente para o nariz do julgador. Esse tubo de vidro foi previamente silanizado (com trimetilclorosilano 98%, Acros organics), e durante toda a análise foi protegido com uma manta de vidro com o objetivo de se manter a temperatura entre 25 °C e 29 °C, e assim evitar a condensação dos voláteis (Figura 9).

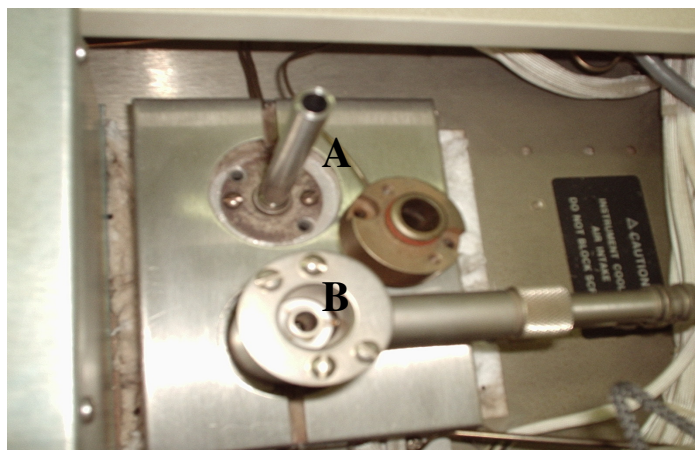


Figura 8: Vista superior do cromatógrafo, mostrando um suporte de metal (tubo) conectado à base sem detector, onde um tubo de vidro era encaixado (A); DIC (B).



Figura 9: Tubo de vidro coberto por manta e conectado à base do cromatógrafo gasoso.

Os efluentes da coluna cromatográfica foram carregados até o nariz do julgador através de ar sintético proveniente de um cilindro, previamente umidificado, aquecido a 29 °C e purificado. A Figura 10 mostra que o aquecimento e umidificação do ar sintético foram realizados borbulhando-se o mesmo em água a 29 °C, dentro de um balão de vidro.

Inicialmente o ar era purificado em filtro de carvão ativado; na sequência um fluxo de 4 litros/minuto era obtido por meio de um fluxômetro e finalmente, ao chegar ao tubo de vidro silanizado, carregava os efluentes cromatográficos até o nariz do julgador (Figuras 10 e 11).

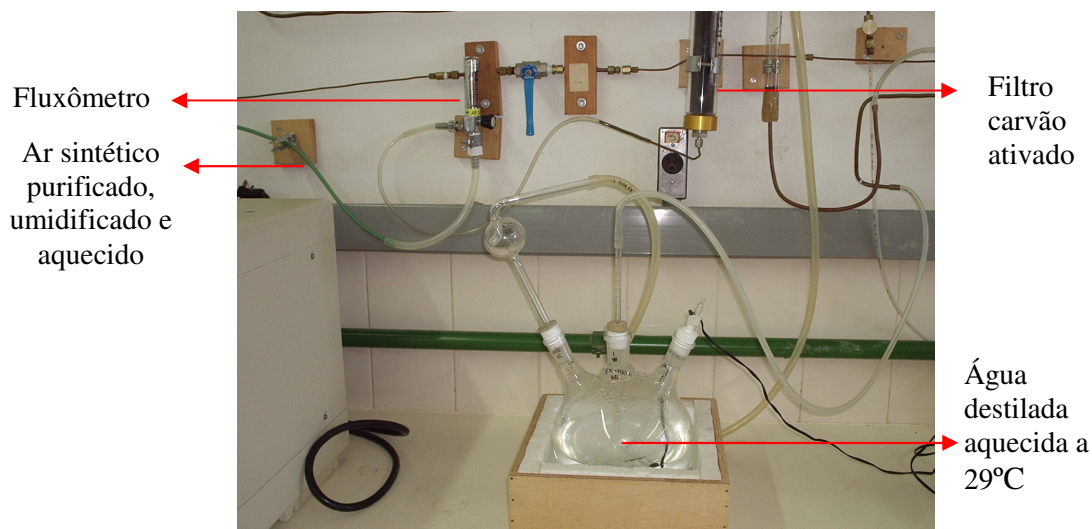


Figura 10: Sistema de purificação e umidificação do ar utilizado na avaliação CG-olfatométrica dos efluentes cromatográficos.

Participaram das análises CG-olfatométricas do extrato da *water phase*, cinco indivíduos, sendo quatro do sexo feminino e um do sexo masculino, todos pertencentes à equipe sensorial descrita no item 3.2.1.

Nas avaliações CG-olfatométricas do extrato da *essência* que apresentou maior intensidade de aroma de caju fresco, também participaram cinco indivíduos: três do sexo feminino e dois do sexo masculino. Todos faziam parte da equipe sensorial descrita no item 3.3.2., sendo que três deles também realizaram a análise olfatométrica do extrato da *waterphase*.

Todos os julgadores dos efluentes cromatográficos participaram de sessões de treinamento com os objetivos de: i) familiarizarem-se com a técnica Osme, ii) familiarizarem-se com os odores presentes no efluente cromatográfico do extrato a ser analisado e, iii) gerarem seus próprios descritores dos aromas percebidos. Para cada

jugador, foram realizadas entre quatro e seis sessões de treinamento, utilizando o extrato a ser analisado. Cada sessão apresentou duração de 30 minutos. Para as sessões de treinamento, foram apresentados aos participantes algumas referências, como caju fresco, caju passado, suco fresco de caju, erva cidreira, hortelã, etc; cujos aromas foram reportados pelos julgadores como presentes no efluente cromatográfico do extrato a ser analisado. Este procedimento teve por objetivo aumentar o consenso e consistência dos julgadores no uso dos descritores.

Após o treinamento, os julgadores realizaram as análises olfatométricas do extrato, sendo que cada julgador analisou cada extrato em triplicata. Para não causar fadiga nos julgadores, a corrida cromatográfica, que possuía duração aproximada de 60 minutos tanto no caso do extrato da *water phase* como no extrato da essência, foi dividida em duas. Cada julgador analisou a primeira parte da corrida (os primeiros 30 minutos) o mesmo número de vezes que a segunda parte (os últimos 30 minutos) e em dias diferentes.

Em suas análises, os julgadores avaliaram a intensidade de cada odor percebido no efluente cromatográfico através de uma escala híbrida de 10 pontos, ancorada nos extremos esquerdo e direito nos termos “nenhum” e “forte”. O julgador utilizava a escala com o auxílio do mouse de um computador e, ao mesmo tempo em que utilizava a escala, descrevia a qualidade dos odores percebidos, as quais eram anotadas pelo pesquisador. Para a coleta, armazenamento e processamento dos dados sensoriais gerados por cada indivíduo, foi utilizado o SCDTI (Sistema de Coleção de Dados Tempo-Intensidade), desenvolvido com o apoio da FAPESP, pelas Faculdades de Engenharia de Alimentos (Laboratório de

Análise Sensorial) e Engenharia Elétrica, por meio da Empresa Júnior JrEEE (CARDELLO et al, 2003). Este programa gera um pico de odor correspondente a cada volátil percebido no efluente cromatográfico, elaborando também para cada análise CG-olfatométrica do efluente, uma figura intitulada “aromagrama”. Para cada pico de odor percebido no efluente cromatográfico por cada julgador, foram computados os seguintes parâmetros: i) o tempo inicial de percepção do odor, ii) o tempo final, iii) sua intensidade máxima, iv) o tempo em que a máxima intensidade foi atingida e, v) a área sob o pico de odor.



Figura 11: Julgador realizando análise CG-olfatométrica de efluente cromatográfico através da técnica Osme. Laboratório Central Instrumental, Departamento de Alimentos e Nutrição, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

Para a análise dos dados, inicialmente foi construído para cada julgador, um aromagrama médio, onde foram incluídos somente os picos detectados em pelo menos duas das três repetições. Picos relatados em apenas uma das três repetições foram considerados como falso alarme (GOLDSTEIN, 1989) e descartados da análise. Para cada pico odorífero,

foram calculadas através do software Excel, as médias e desvios-padrão do tempo inicial de percepção, do tempo final, do tempo em que a máxima intensidade do odor foi alcançada, do valor da intensidade máxima e da área sob o pico odorífero.

A partir dos aromagramas médios de cada indivíduo, foi gerado um aromagrama consensual da equipe de julgadores, onde foram incluídos apenas os picos odoríferos presentes nos aromagramas de pelo menos dois julgadores.

Os índices de Kováts foram calculados para cada pico de odor, utilizando-se para este cálculo, os tempos de intensidade máxima de cada pico, e os tempos de retenção dos alcanos obtidos através da análise cromatográfica descrita no item 3.3.3.

Finalmente, comparando-se o aromagrama consensual do extrato com seu respectivo cromatograma, bem como o índice de Kováts de cada pico de odor com os índices de Kováts gerados através da cromatografia gasosa, foi possível identificar a importância odorífera de cada composto presente no extrato. Os compostos que apresentaram maior intensidade máxima e/ou maior área sob o pico odorífero no aromagrama consensual da equipe foram considerados como voláteis de maior importância odorífera no extrato. Também foi realizado teste estatístico de ordenação para os doze voláteis que apresentaram as maiores intensidades odoríferas, de acordo com aromagrama consensual, para verificar diferenças entre as médias de intensidade. Os valores de ordenação foram obtidos a partir da intensidade média conferida pelos cinco julgadores a cada um dos compostos percebidos no efluente cromatográfico. (NEWELL e MAC FARLANE, 1987).

Adicionalmente, avaliou-se o desempenho e o grau de consenso de cada julgador com a equipe sensorial, tendo-se como critério: i) o número de picos odoríferos percebidos, ii) o uso da escala (faixa de intensidade utilizada) e, iii) a reprodutibilidade dos julgamentos de intensidade, a qual foi estimada através dos desvios-padrão relativos às intensidades máximas dos picos de odor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. *Water phase* de caju

4.1.1. Caracterização sensorial

A Tabela 2 apresenta o desempenho dos julgadores que compuseram a equipe sensorial, com relação ao teste de seleção. Conforme pode ser visualizado, todos demonstraram alto poder discriminativo (p para $F_{\text{amostra}} \leq 0,05$) para diferenciar amostras com diferentes intensidades de odor de caju, alta reprodutibilidade em seus julgamentos (p para $F_{\text{repetição}} \geq 0,05$) e adequado grau de consenso com a equipe.

Tabela 2: Valores de p para F_{amostra} , p para $F_{\text{repetição}}$ e intensidade média de aroma de caju atribuída por cada julgador às amostras no teste de seleção da equipe sensorial ($n_1 = 11$ julgadores, $n_2 = 3$ repetições).

Julgador	p F_{amostra}	p $F_{\text{repetição}}$	Médias de intensidade de aroma de caju ¹		
			Amostra 241	Amostra 138	Amostra 516
1	0,0037	0,4375	4,70a	1,53b	0,37b
2	0,0008	0,0726	7,30a	2,83b	1,67b
3	0,0007	0,8190	8,20a	5,23b	2,77c
4	0,0476	0,4260	8,33a	5,47a	0,60b
5	0,0017	0,4291	8,47a	2,20b	0,60b
6	0,0028	0,1540	7,60a	4,93b	2,20c
7	0,0028	0,3173	6,50a	2,13b	0,93b
8	< 0,0001	0,4444	9,00a	0,93b	0,00c
9	0,0100	0,7826	7,83a	3,70b	1,30b
10	0,0050	0,8714	7,70a	2,67b	0,73b
11	0,0306	0,8636	4,60a	1,06b	1,03b
Média	<0,001	0,8125	7,29a	2,97b	1,11c

¹ (0=fraca, 9=forte), médias com letras em comum em uma mesma linha, indicam amostras que não diferiram entre si a $p \leq 0,05$. Amostra 241 = diluição 1:4; amostra 138 = diluição 1:10; amostra 516 = diluição 1:20.

As intensidades médias de aroma característico de caju fresco presentes na *water phase* e em seu extrato, segundo julgamento da equipe sensorial caracterizada acima, encontram-se na Tabela 3. Conforme se pode observar, a *water phase* analisada no presente

estudo foi percebida pela equipe sensorial como possuindo entre moderada e alta intensidade de aroma de caju fresco, dado que ela obteve intensidade média próxima a 6 em uma escala de nove pontos. Essa amostra foi descrita (Tabela 4) pelos julgadores como apresentando notas aromáticas que lembravam a “fruta madura/fruta”, “doce”, “bala” e “flor”. Uma leve nota de “fermentado” e “amadeirado” foi também reportada pelos julgadores treinados. Esses resultados sugerem que a *water phase* do presente estudo, demonstrou possuir grande potencial para ser utilizada na elaboração de essência natural de caju.

Tabela 3: Intensidade média de aroma característico de caju fresco presente na *water phase* e em seu extrato e, nível de significância obtido no t-teste (n = 10 julgadores).

Amostra	Intensidade de aroma de caju ¹ (±desvio padrão)
<i>Water phase</i>	5,67 (±1,94)
Extrato <i>water phase</i>	6,46 (±2,14)
t-teste ²	0,09

¹ 0 = fraca; 9 = forte; ² nível de significância obtido no t-teste entre as médias de intensidade da *water phase* e do extrato.

Tabela 4: Descritores gerados e frequência de citações (%) realizadas pela equipe sensorial para o aroma da *water phase* e respectivo extrato.

Descritor	<i>Water phase</i> (%)	Extrato <i>water phase</i> (%)
Fruta madura/fruta	25,0	35,6
Doce/bala	31,2	16,9
Flor	12,5	11,8
Morango	12,5	3,4
Fermentado/ fruta passada	12,5	6,8
Queijo	-	5,1
Amadeirado	6,2	6,8
Maria fedida	-	5,1
Menta/refrescante	-	5,1
Manteiga	-	3,4

Por sua vez, o extrato da *water phase* obteve média de intensidade de aroma de caju fresco superior a 6 (Tabela 3), tendo sido descrito pelos julgadores como possuindo notas de aroma similares a “fruta madura”, “doce/bala”, “flor”, notas “amadeiradas”, “menta/refrescante” e algumas notas não tão agradáveis, descritas como “queijo”, “maria fedida” e “manteiga” (Tabela 4). A Tabela 3 sugere também que houve um incremento na intensidade de aroma de caju do extrato com relação à *water-phase*, no entanto, teste estatístico (t-teste) revelou que esta diferença não foi significativa a $p < 0,05$. Dado que o processo de extração em princípio concentra os voláteis odoríferos, era esperado que a intensidade de aroma do extrato fosse maior que na *water phase*, o que não ocorreu. Isso pode ser atribuído, à forma de oferecimento da amostra, a qual permite a evaporação do diclorometano, juntamente com uma parte dos voláteis, antes de se oferecer a amostra para os julgadores avaliarem. Por outro lado, o fato da intensidade de aroma de caju na amostra ter sido preservada, sugere que a metodologia de obtenção dos compostos voláteis extraiu, com igual eficiência, todos os voláteis odoríferos importantes para o aroma de caju da *water phase*.

De um modo geral, os resultados da avaliação sensorial da *water phase* e seu extrato (Tabelas 3 e 4) sugerem que a *water phase* analisada no presente estudo, apresentava grande potencial para ser utilizada na elaboração de essência natural de caju, contendo, certamente, voláteis odoríferos importantes para o aroma similar a caju fresco (*in natura*).

4.1.2. Perfil de voláteis

Na *water phase* acima mencionada, foram detectados através de cromatografia gasosa de alta resolução, 76 compostos voláteis dos quais 19 foram positivamente identificados, 45 foram identificados através de seus espectros de massas e índices de Kováts, 7 foram tentativamente identificados e 5 não puderam ser identificados. A Tabela 5 apresenta os compostos voláteis presentes no extrato da *water phase*, seus respectivos índices de Kováts e porcentagem de áreas.

A *water phase* apresentou em sua composição notadamente ésteres, os quais representaram 38% dos compostos identificados. Os álcoois (30%) foram a segunda maior classe de compostos presentes na amostra, seguidos pelos ácidos (14%), aldeídos (6%), cetonas (6%) e lactonas (4%).

Entre os compostos quantitativamente majoritários (cujas porcentagens de áreas foram obtidas descontando-se o pico do solvente) encontravam-se: 3-metil-1-butanol (~24% da área total), 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila (13,97%), os ácidos 3-metil butanóico e ácido 2-metil-butanóico, que coeluíram (11,63%), e a 3-hidroxi-2-butanona (7,08%).

Para dezesseis dos compostos voláteis relacionados na Tabela 5, não foi encontrada na literatura científica referência que eles tenham sido anteriormente identificados em caju e/ou essência de caju; foram eles: 2,3-butanediona; 2,3-pentanediona; 2-etil-acrilato de metila; *trans*-2-penten-1-ol; 3-hidroxi-3-metil-butanoato de metila;

heptanol; 2-hidroxi-3-metil pentanoato de metila; 2-etil-1-hexanol; 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de metila; 2-hidroxi-hexanoato de etila; 3-hidroxi-hexanoato de etila; 3-pentanol; 1-penten-3-ol; 3-buten-1-ol; ciclo-pentanol e 3-fenil-propanol. No entanto, vários destes compostos já foram identificados em outras frutas como acerola (FRANCO e JANZANTTI, 2005), graviola (FRANCO e JANZANTTI, 2005), kiwi (FRANCO e JANZANTTI, 2005), abacaxi (ORTEGA e PINO, 1997) e mamão (PINO, 1997).

Tabela 5: Compostos voláteis identificados no extrato da *water phase* de caju, respectivos índices de Kováts e porcentagem de área relativa (DIC).

Pico	IK ¹	Coluna (s) de Identificação ²	Composto ³	% Área (DIC) ⁴
1	<1000	DB-Wax/DB1	propanoato de etila ^{ID}	0,12
2	<1000	DB-Wax/DB1	Isobutirato de etila ^{ID}	0,16
3	<1000	DB-Wax	2,3-butanediona ^{ID}	3,30
4	1010	DB-Wax	2-metil-butanoato de metila ^{ID}	tr
5	1014	DB-Wax	Isovalerato de metila ^P	0,15
6	1032	DB-Wax/DB1	butanoato de etila ^P	0,17
7	1038	DB-Wax/DB1	2-metil-3-buten-2-ol ^{ID}	0,29
8	1048	DB-Wax/DB1	2-metil-butanoato de etila ^P	0,97
9	1055	DB-Wax/DB1	2,3-pentanediona ^{ID}	0,07
10	1067	DB-Wax	Isovalerato de etila ^P	3,31
11	1074	DB-Wax/DB1	hexanal ^P	0,11
12	1096	DB-Wax/DB1	2-metil-1-propanol ^P	1,62
13	1115	DB-Wax	<i>trans</i> -2-butenato de metila ^{ID}	0,03
14	1119	DB-Wax	3-pentanol ^{ID}	0,05
15	1127	DB-Wax	Acetato de isoamila ^P	0,05
16	1141	DB-Wax	2-metil-4-pentenol ^{TI}	0,12
17	1159	DB-Wax/DB1	1-butanol ^P	0,36
18	1166	DB-Wax	crotonato de etila ^P	0,04
19	1173	DB-Wax/DB1	1-penten-3-ol ^{ID}	0,98
20	1178	DB-Wax	3-buten-1-ol ^{ID}	0,72
21	1182	DB-Wax	3-metil-pentanoato de etila ^{ID}	0,04
22	1203	DB-Wax	2-etil-acrilato de metila ^{TI}	tr
23	1209	DB-Wax/DB1	<i>trans</i> -2-hexenal ^{ID}	1,54
24	1226	DB-Wax	3-metil-1-butanol ^P	24,03
25	1237	DB-Wax/DB1	hexanoato de etila ^P	0,69
26	1239	DB-Wax	<i>trans</i> -2-metil-2-butenato de etila ^P	
27	1248	DB-Wax	cardeno ^{TI}	0,11
28	1262	DB-Wax/DB1	1-pentanol ^P	0,95
29	1282	DB-Wax/DB1	3-hidroxi-2-butanona ^P	7,08
30	1298	DB-Wax	<i>trans</i> -3-hexenoato de etila ^{ID}	0,05
31	1314	DB-Wax/DB1	<i>trans</i> -2-penten-1-ol ^{ID}	0,10
32	1318	DB-Wax/DB1	Isohexanol ^{ID}	0,29
33	1323	DB-Wax	ciclo pentanol ^{TI}	0,91
34	1330	DB-Wax	3-metil-1-pentanol ^{ID}	0,56
35	1338	DB-Wax	<i>trans</i> -2-hexenoato de etila ^{ID}	0,09
36	1359	DB-Wax/DB1	hexanol ^P	4,11
37	1366	DB-Wax	<i>trans</i> -3-hexen-1-ol ^{ID}	0,94
38	1379	-	NI	0,05
39	1388	DB-Wax/DB1	<i>cis</i> -3-hexen-1-ol ^P	4,52
40	1407	DB-Wax	3-hidroxi-3-metil-butanoato de etila ^{TI}	0,24
41	1409	DB-Wax	<i>trans</i> -2-hexen-1-ol ^{ID}	0,36

Tabela 5: continuação. Compostos voláteis identificados no extrato da *water phase* de caju, respectivos índices de Kováts e porcentagem de área relativa (DIC).

Pico	IK ¹	Coluna(s) de Identificação ²	Composto ³	% Área (DIC) ⁴
42	1414	-	NI	tr
43	1429	DB-Wax/DB1	octanoato de etila ^{ID}	tr
44	1445	DB-Wax/DB1	ácido acético ^{ID}	tr
45	1451	DB-Wax/DB1	furaldeído ^{ID}	0,17
46	1460	DB-Wax	heptanol ^{ID}	0,14
47	1486	DB-Wax	2-hidroxi-3-metil-pentanoato de metila ^{ID}	0,03
48	1502	DB-Wax	2-etil-1-hexanol ^{ID}	0,10
49	1513	-	NI	2,85
50	1522	DB-Wax/DB1	2-hidroxi-4-metil-pentanoato de metila ^{TI}	0,34
			2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila ^{ID}	
51	1547	DB-Wax/DB1		13,97
52	1566	DB-Wax	ácido isobutírico ^{ID}	tr
53	1566	DB-Wax/DB1	1-octanol ^P	0,39
54	1596	DB-Wax	2-hidroxi-hexanoato de etila ^{ID}	0,12
55	1628	DB-Wax/DB1	acetofenona ^{ID}	0,38
56	1662	DB-Wax	decanoato de etila ^{ID}	tr
57, 58	1667	DB-Wax/DB1	ácido 3-metil butanóico ^{ID} + ácido 2-metil butanóico ^P	11,63
59	1696	DB-Wax	3-hidroxi-hexanoato de etila ^{ID}	0,04
60	1721	DB-Wax	gama hexalactona ^{ID}	tr
61	1800	DB-Wax/DB1	acetato de 2-fenil-etila ^{ID}	0,08
62	1846	DB-Wax	ácido hexanóico ^P	0,34
63	1873	DB-Wax	alcool benzílico ^{ID}	0,03
64	1907	DB-Wax/DB1	Alcool feniletila ^{ID}	0,45
65	1936	DB-Wax	acetato de 3-fenil-propila ^{TI}	tr
66	1951	-	NI	tr
67	2025	DB-Wax/DB1	gama- nonalactona ^{ID}	tr
68	2049	DB-Wax	3-fenil-propanol ^{ID}	0,19
69	2058	DB-Wax/DB1	ácido octanóico ^{ID}	0,27
70	2134	DB-Wax/DB1	cinamato de etila ^{ID}	0,30
71	2176	DB-Wax	ácido nonanóico ^{ID}	0,08
72	2271	DB-Wax/DB1	ácido decanóico ^{ID}	0,27
73	2399	DB-Wax/DB1	gama-dodecalactona ^{ID}	2,05
74	2437	-	NI	1,19
75	2484	DB-Wax	ácido undecanóico ^{ID}	tr
76	2560	DB-Wax	ácido fenil acético ^{ID}	tr

¹ índices de Kováts calculados a partir da corrida cromatográfica da amostra em coluna DB-Wax; ² fase líquida da(s) coluna(s) cujo(s) índice (s) de Kováts auxiliou na identificação do composto: DB-Wax e/ou DB-1; ³: ^P composto positivamente identificado através de espectrometria de massas, IK e padrão puro, ^{ID}: composto identificado por espectrometria de massas e índice de Kováts, ^{TI}: composto tentativamente identificado através de espectrometria de massas. NI: composto não identificado. ⁴ tr = composto com % área < 0,01.

4.1.3. Voláteis de importância odorífera

O cromatograma e seu correspondente aromagrama apresentados na Figura 12, permitem acessar os compostos voláteis de importância odorífera presentes no extrato da *water phase* de caju.

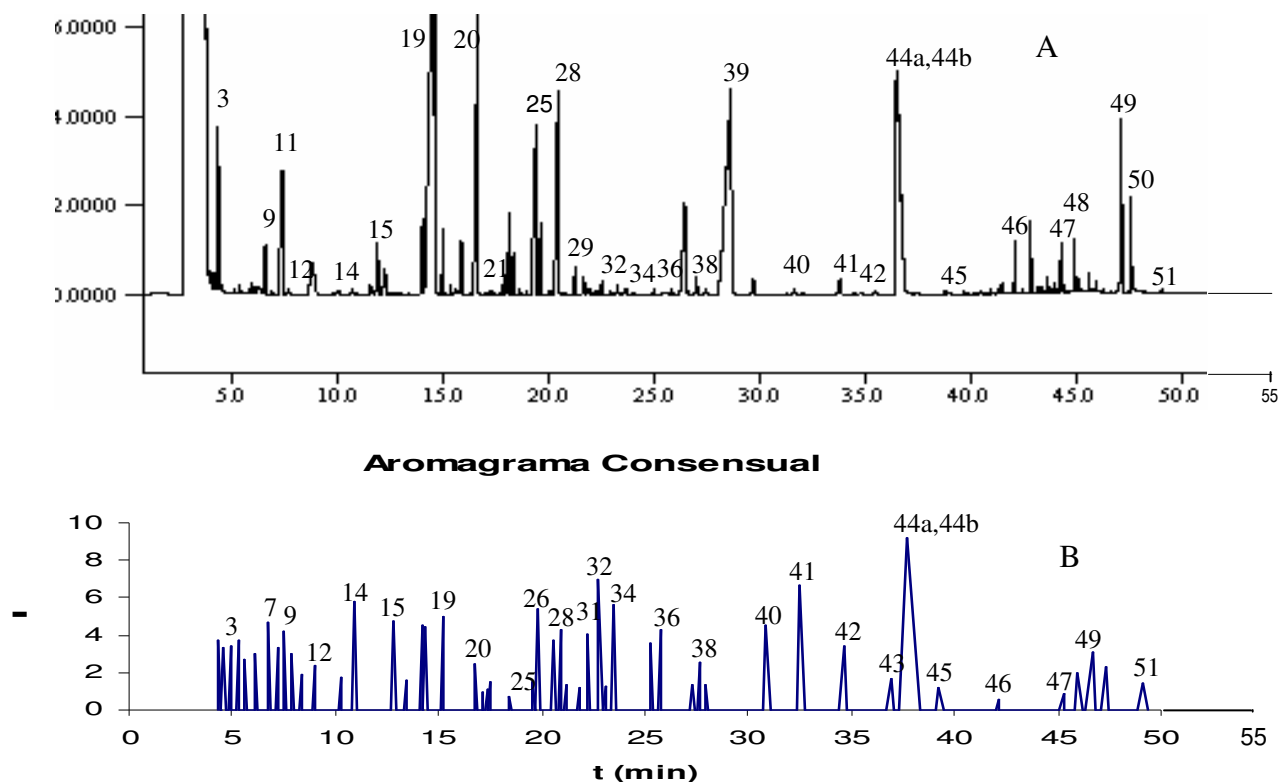


Figura 12: Cromatograma (A) e correspondente aromagrama (B) do extrato da *water phase* de caju (n1= 5 julgadores, n2= 3 repetições).

O aromagrama consensual gerado pela equipe de julgadores treinados e selecionados (Figura 12B), demonstra a presença de 52 compostos odoríferos, detectados no efluente cromatográfico com intensidades que variaram entre 0,57 (pico 46) e 9,24 (picos 44a e 44b). Assim, dos 76 voláteis presentes no cromatograma da *water phase*, 68% ofereceram odor no efluente cromatográfico. Os demais voláteis ou encontravam-se em

concentração abaixo de seus *thresholds* no efluente cromatográfico, ou tratavam-se de voláteis inodoros ao olfato humano.

A Tabela 6 identifica os voláteis presentes no extrato da *water phase* que foram detectados sensorialmente no efluente cromatográfico pelos julgadores treinados, seus respectivos descritores, intensidades médias com que eles foram percebidos e áreas sob os picos no aromagrama.

Tabela 6: Compostos voláteis detectados sensorialmente no efluente cromatográfico do extrato da *water phase* (Osme), respectivos descritores, intensidades com que os aromas foram percebidos e áreas sob os picos do aromagrama (n₁= 5 julgadores, n₂= 3 repetições).

Pico	IK crom ¹	IK olfat. ²	Composto ³	Freq ⁴	Descritor ⁵	Intens. ⁶	%Área ⁷ osme
1	<1000	980	propanoato de etila	13	Fruta (7), doce (3), caju, morango, flor	3,76	0,82
2	<1000	988	Isobutirato de etila	10	Fruta (3), doce (4), caju (3), morango (2)	3,29	1,17
3	<1000	1000	2,3-butanediona	13	Plástico (4), fermentado (3), caju (2), doce (2), morango	3,39	0,98
4	1014	1013	Isovalerato de metila	14	Fruta (5), frutas vermelhas(2), acetona (2), verde (2), flor, madeira	3,76	0,88
5	1032	1022	butanoato de etila	11	Fruta (4), caju fermentado (3), plástico (2), madeira	2,73	0,52
6	1038	1037	2-metil-3-buten-2-ol	10	Fruta (5), abacaxi cozido (3), remédio (2)	3,00	0,87
7	1048	1053	2-metil-butanoato de etila	14	Fruta (6), caju (4), doce (2), morango (2)	4,68	1,76
8	1055	1063	2,3-pentanediona	11	Fruta (4), caju (3), fermentado (2), doce, maça	3,30	1,19
9	1067	1071	isovalerato de etila	14	Caju (9), doce (2), queijo (2), fruta	4,21	1,58
10	1074	1079	hexanal	11	Gramma (6), verde (6), cidreira (2)	3,03	1,04
11	-	1088	Pico 11 ND	6	Cajuína (3), grão (3)	1,90	0,61
12	1096	1100	2-metil-1-propanol	8	Verde (3), plástico (2), grão (2), mofo	2,39	0,52
13	1127	1133	acetato de isoamila	6	Esmalte (2), fruta, banana, flor, doce	1,72	0,43
14	1141	1147	2-metil-4-penten-1-ol	15	Verde (6), fruta (5), doce (3), grama (3), flor	5,81	2,90
15	1166	1184	crotonoato de etila	14	Fruta (7), caju (5), flor, banana	4,72	1,81
16	1182	1195	3-metil-pentanoato de etila	7	Fruta (4), verde (2), caju	1,55	0,53
17	1203	1214	2-etil-acrilato de metila	11	Maria fedida (7), verde (2), doce (2), flor (2), madeira	4,15	1,36
18	1209	1219	<i>trans</i> -2-hexenal	11	Maria fedida (4), verde (4), chulé (2), remédio	4,42	2,22
19	1226	1244	3-metil-1-butanol	11	Chulé (5), álcool isoamílico (3), caju passado (2), doce	5,00	1,40
20	1282	1286	3-hidroxi-2-butanona	8	Fruta (5), erva cidreira (3)	2,47	0,76
21	1298	1295	<i>trans</i> -3-hexenoato de etila	5	Fruta (3), flor, caju	0,95	0,12
22	1314	1300	<i>trans</i> -2-penten-1-ol	5	Gramma (2), mofo (2), fermentado	1,09	0,18
23	1318	1304	isohexanol	7	verde (3), erva (2), fruta verde (2)	1,50	0,47
24	1338	1335	<i>trans</i> -2-hexenoato de etila	4	Fruta (3), doce (2)	0,69	0,12
25	1359	1367	hexanol	5	Verde (2), doce (2), óleo de amêndoa	1,54	0,47
26	1366	1374	<i>t</i> -3-hexen-1-ol	15	Verde (9), fruta (2), perfume (2), flor, cítrico	5,43	2,68
27	1379	1394	Pico 27 ^{NI}	11	Gramma (9), verde (2)	3,73	1,87
28	1388	1403	<i>cis</i> -3-hexen-1-ol	10	Gramma (4), doce(3), fruta (3)	4,31	1,50

Tabela 6: (continuação) Compostos voláteis detectados sensorialmente no efluente cromatográfico do extrato da *water phase* (Osme), respectivos descritores, intensidades com que os aromas foram percebidos, e áreas sob os picos do aromagrama (n₁= 5 julgadores , n₂= 3 repetições).

Pico	IK crom. ¹	IK olfat. ²	Composto ³	Freq ⁴	Descritor ⁵	Intens. ⁶	%Área ⁷ osme
29	1407	1409	3-hidroxi-3-metil-butanoato de etila	5	Fruta (2), verde (2), grão (2), caju, mofo	1,34	0,32
30	1414	1422	Pico 30 ^{NI}	5	Fruta (2), caju , doce, flor	1,17	0,36
31	1429	1432	octanoato de etila	14	Grão (5), terra molhada (3), manteiga (2), madeira (2), verde	4,08	1,47
32	1445	1443	ácido acético	15	Abacaxi cozido (6), remédio (6), cajuína (3)	6,95	4,27
33	1451	1451	furaldeído	7	Madeira (3), côco (2), cera, ruim	1,24	0,22
34	1460	1458	heptanol	13	Caju (8), fruta (2), grama (2), verde	5,63	2,85
35	1486	1492	2-hidroxi-3-metil-pentanoato de metila	13	Fruta (6), goiaba (2), cítrico (2), flor	3,61	1,38
36	1502	1500	2-etil-1-hexanol	10	Verde (3), erva (3), floral (2), cereal (2), alho(2)	4,29	2,18
37	1513	1527	Pico 37 ^{NI}	6	Plástico (3), madeira (2), grão	1,38	0,42
38	1522	1533	2-hidroxi-4-metil-pentanoato de metila	11	Fruta (3), verde (3), caju, terra	2,52	0,74
39	1547	1538	2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila	5	Fruta (3), limão, desinfetante	1,38	0,29
40	1566	1584	1-octanol	14	Perfume (4), flor (4), fruta (2), verde (2), cidreira (2)	4,56	4,05
41	1596	1609	2-hidroxi-hexanoato de etila	15	Caju (14), pitanga	6,63	5,29
42	1628	1640	acetofenona	13	Queijo (3), cera (3), vômito (2), fruta (2), ácido (2),doce	6,81	2,93
43	1662	1671	decanoato de etila	6	Caju (2), flor (2), verde (2)	1,68	2,69
44a,b	1667	1683	ácido 3-metil butanóico + ácido 2-metil butanóico	15	Vômito (6), chulé (6), queijo (3)	9,23	23,72
45	1696	1705	3-hidroxi-hexanoato de etila	5	Grama (2), fruta, tinta	1,16	1,38
46	1846	1852	ácido hexanóico	4	Caju (2), doce, grama	0,57	0,31
47	2176	2188	ácido nonanóico	4	Doce (3), fruta	0,86	0,38
48	2271	2278	ácido decanóico	7	Flor (2), verde (2), cítrico, própolis, torrado	1,95	2,28

Tabela 6: (continuação) Compostos voláteis detectados sensorialmente no efluente cromatográfico do extrato da *water phase* (Osme), respectivos descritores, intensidades com que os aromas foram percebidos, e áreas sob os picos do aromagrama (n₁= 5 julgadores , n₂= 3 repetições).

Pico	IK crom. ¹	IK olfat. ²	Composto ³	Freq ⁴	Descritor ⁵	Intens. ⁶	%Área ⁷ osme
49	2399	2350	Gama-dodecalactona	8	Caju (4), vinho, azeitona, erva	3,06	3,91
50	2437	2422	Pico 50 ^{NI}	7	Grão (3), cerveja (2), caju	2,29	1,97
51	2560	2559	ácido fenil acético	4	Amadeirado (2), caju passado, doce	1,42	1,47

¹ índices de Kováts calculados a partir da corrida cromatográfica da amostra em coluna DB-Wax; ² índices de Kováts calculados com os tempos onde o pico atingiu a máxima intensidade de odor; ³ NI: composto não identificado; ND: composto não detectado pelo detector de ionização de chamas (DIC); ⁴ frequência: número de vezes com que o composto foi percebido sensorialmente em 15 análises (5 julgadores x 3 repetições); ⁵ descritores utilizados pelos julgadores e entre parênteses o número de vezes que o descritor foi citado; ⁶ intensidade média obtida no aromagrama consensual (0= nenhum, 10= forte); ⁷ percentagem de área sob pico obtido no aromagrama consensual.

Dos 52 voláteis odoríferos do efluente cromatográfico da *water phase*, 18 foram considerados compostos de maior importância odorífera, por apresentarem intensidades de odor no efluente cromatográfico superior a 4 na escala utilizada pelos julgadores. O valor 4 foi escolhido porque uma vez que os julgadores raramente utilizaram notas abaixo de 1,0 em suas análises, a escala utilizada de fato permanecia com uma faixa de 9,0 pontos sendo, portanto 4,5 o “valor médio” da escala, assim decidiu-se que acima do valor inteiro 4,0 seriam considerados como compostos de maior importância. Esses compostos encontram-se agrupados abaixo em função dos seguintes descritores de aroma:

- i) **Aromas “frutais/florais” e “caju”:** 2-metil-butanoato de etila (pico 7, descrito como “fruta/caju”), isovalerato de etila (pico 9, “caju/doce”), crotonoato de etila (pico 15, “fruta/caju”), heptanol (pico 34, “caju/fruta”), octanol (pico 40, “perfume/flor”) e 2-hidroxi hexanoato de etila (pico 41, “caju”);
- ii) **Aromas “verde/doce/madeira”:** 2-metil-4-pentenal (pico 14, “verde/fruta”); 2-etil acrilato de metila (pico 17, descrito como “maria fedida/verde/doce”), *trans*-2-hexenal (pico 18, “maria fedida/verde”), *trans*-3-hexen-1-ol (pico 26, “verde”), *cis*-3-hexen-1-ol (pico 28, “grama/doce”), 2-etil-1-hexanol (pico 36, “verde/erva”) e octanoato de etila (pico 31, “grão/madeira”);
- iii) **Aromas desagradáveis (“vômito/queijo/remédio”):** Ácido isovalérico + ácido 2-metil butanóico (picos 44a e 44b, descritos como “vômito/chulé”),

acetofenona (pico 42, “queijo/cera”), ácido acético (pico 32, “abacaxi cozido/remédio”), e 3-metil-1-butanol (pico 19, “chulé/caju passado”).

Conforme pode ser observado na Tabela 6, entre os compostos de importância odorífera, ou seja, aqueles que apresentaram intensidades de aroma próximas ou superiores a 4 na escala de 10 pontos, e que foram descritos como possuindo notas de aroma “frutal” e/ou similar a “caju”, encontravam-se principalmente ésteres como o propanoato de etila (pico 1), isobutirato de etila (pico 2), isovalerato de metila (pico 4), 2-metil-butanoato de etila (pico 7), *trans*-2-butenato de etila (pico 15), 2-hidroxi-3-metil pentanoato de metila (pico 35) e 2-hidroxi-hexanoato de etila (pico 41). Todos estes compostos apresentaram-se como pequenos picos cromatográficos (Figura 12A), sugerindo que eles encontravam-se em baixa concentração na amostra. Ainda assim, eles apresentaram alta intensidade odorífera no efluente cromatográfico, sugerindo que tratam-se de compostos de alto poder e importância odorífera para a *water phase* de caju. Esses resultados demonstram de forma clara, a necessidade de se utilizar em pesquisa com voláteis, técnicas olfatométricas para acessar a potência e importância odorífera dos compostos, pois, a despeito de um volátil apresentar-se como um pequeno pico no cromatograma da amostra, ele pode representar um composto de alto impacto odorífero na mesma.

Outros ésteres também descritos como possuindo notas aromáticas frutais e verde, porém apresentando menor impacto odorífero no efluente cromatográfico (intensidade inferior a 4) foram: butanoato de etila (pico 5), 3-metil-pentanoato de etila (pico 16), *trans*-3-hexenoato de etila (pico 21), *trans*-2-hexenoato de etila (pico 24), 3-hidroxi-3-metil-

butanoato de etila (pico 29), 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de metila e etila (picos 38 e 39, respectivamente), decanoato de etila (pico 43) e 3-hidroxi hexanoato de etila (pico 45).

O fato dos ésteres representarem grande parte dos voláteis de maior impacto odorífero presentes na *water phase* está de acordo com o que vários outros pesquisadores têm encontrado para caju e produtos derivados desse pseudofruto. Garruti et al (2003), por exemplo, utilizando a técnica de *headspace* dinâmico para isolamento dos compostos voláteis de suco natural de caju, reportaram os ésteres como sendo os principais voláteis responsáveis pelo aroma “frutal” e “característico de caju” no suco. Dentre eles, Garruti et al (2003) identificaram o isovalerato de metila e etila, butanoato de etila, *trans*-2-butenato de etila, 2-metil-butanoato de etila; todos também importantes voláteis odoríferos identificados na *water phase* do presente estudo. Os ésteres identificados na *water phase* do presente estudo, foram perdidos por evaporação durante a etapa de concentração do suco de caju, e eficientemente recuperados pelo recuperador de aromas da “Empresa A”. Esses voláteis, se devidamente concentrados por processo de destilação fracionada, podem gerar essência natural GRAS de alto poder e qualidade odorífera, demonstrando, uma vez mais, o potencial desta *water phase* para a elaboração de essências.

Valim et al (2003), utilizando extração-destilação simultâneas e microextração em fase sólida para isolar os voláteis de néctares de caju, após acessarem o extrato por cromatografia gasosa-espectrometria de massas e CG-olfatometria, encontraram 10 compostos, classificados como ésteres, aldeídos ou lactonas, e descritos pelos julgadores como possuindo odor ‘frutal’ e ‘floral’. Dentre esses compostos, Valim et al (2003) identificaram: butanoato de etila, isobutirato de etila, 3-metil-butanoato de etila (isovalerato

de etila), 2-metil-butanoato de etila, *trans*-2-nonenal, γ -decalactona, δ -decalactona, γ -dodecalactona, sendo os três últimos considerados pelos autores como os principais responsáveis pelo aroma “doce” e notas “frutais” presentes nos néctares de caju. Na *water phase* do presente estudo, os compostos butanoato de etila, 2-metil-butanoato de etila, 3-metil-butanoato de etila e a γ -dodecalactona foram também identificados como voláteis de relevante importância odorífera (Tabela 6). No estudo de Valim et al (2003) também apresentaram como voláteis de grande impacto odorífero os seguintes compostos: metional, *cis*-1,5-octadien-3-ona, *cis*-2-nonenal, (*t,c*)-2,4-decadienal, (*t,t*)-2,4-decadienal, β -damascenona, ácido butanóico, ácido acético, benzaldeído, homofuraneol e ácido-2-metil butanóico. De acordo com Valim et al (2003) vários aldeídos insaturados identificados pelos autores, eram provavelmente produtos da oxidação dos ácidos graxos presentes no pseudofruto do caju, como o ácido oléico, palmítico e linolênico. Estes aldeídos contribuíram principalmente para notas aromáticas da amostra descritas como “verde/metálico/gordura”. Também foram identificadas várias furanonas, como homofuraneol, 5-metil-furfural e sotolon; produtos típicos de reação de Maillard e possuindo aroma similar a “caramelo/açúcar queimado”. Na *water phase* da presente pesquisa, nenhum desses aldeídos e/ou furanonas foram identificados. As diferenças encontradas entre os voláteis presentes na *water phase* e aqueles identificados nos néctares analisados por Valim et al (2003) podem ser atribuídas principalmente às diferenças entre as amostras analisadas, notadamente as diferenças advindas do processamento das mesmas. Vários compostos identificados por Valim et al (2003) podem ter sido formados durante a elaboração do néctar ou mesmo durante a estocagem, na qual as amostras permaneceram à temperatura ambiente em embalagens cartonadas/laminadas até a realização das análises.

Dos 52 voláteis odoríferos detectados no efluente cromatográfico da *water phase* (Tabela 6), apenas 7 apresentaram aromas desagradáveis. Foram eles: 2,3-butanediona (pico 3, descrito como “plástico/fermentado”), 3-metil-1-butanol (pico 19, “chulé/caju passado”), ácido acético (pico 32, “abacaxi cozido/remédio”), pico 37 (IK=1513, descrito como “plástico/madeira”), acetofenona (pico 42, “queijo/vômito”), ácido isovalérico e ácido 2-metil-butanóico (pico 44a e pico 44b, “vômito/chulé”). É interessante destacar que o aroma de “maria fedida” utilizado pelos julgadores para descrever os voláteis 2-etil-acrilato de metila e *trans*-2-hexenal não foi, de acordo com os julgadores, percebido como desagradável, e sim como um aroma verde intenso e com uma nota doce.

No estudo de Garruti et al (2003), vários dos compostos voláteis acima citados, como o 3-metil-1-butanol, ácido acético e acetofenona foram identificados como compostos de impacto odorífero em caju fresco, sendo todos descritos com notas desagradáveis como “caju passado/fruta fermentada/desagradável”. Entretanto, nos resultados reportados por Garruti et al (2003), estes voláteis não apresentaram importância odorífera tão grande quanto na *water phase* do presente estudo. A equipe sensorial que avaliou os efluentes cromatográficos da *water phase*, de forma similar aos julgadores de Garruti et al (2003), também percebeu os voláteis citados anteriormente como tendo notas aromáticas “desagradáveis” como “fermentado”, “ácido”, “queijo”. Portanto, para se obter uma essência GRAS de elevada qualidade sensorial a partir da presente *water phase*, deve-se reduzir, por destilação fracionada, a concentração destes compostos no produto final.

Maciel et al (1986), utilizando a técnica de *headspace* dinâmico para isolar e concentrar os compostos voláteis presentes em suco fresco integral e processado de caju,

concluíram através de avaliação por *sniffing*, que os responsáveis pelo aroma “azedo” do caju foram os ácidos isovalérico e ácido isobutírico. No entanto, no estudo de Garruti et al (2003) mencionado anteriormente, no qual foi utilizada CG-O (técnica OSME), o ácido isovalérico foi identificado como um composto de baixa importância odorífera em suco de caju fresco. De fato, os autores identificaram o ácido 2-metil butanóico, presente em baixa concentração, como o composto responsável pelo aroma mais intenso no efluente e descrito pelos julgadores como desagradável/fedido. Por sua vez, entre os voláteis identificados através de CG-olfatometria por Valim et al (2003) como de maior impacto odorífero em néctares de caju, encontravam-se também o ácido 2-metil-butanóico juntamente com o ácido butanóico e ácido acético. No estudo de Valim et al (2003), estes voláteis foram descritos como possuindo notas “caju passado/suor/caju”, “queijo/doce” e “ácido/azedo”, respectivamente.

Em concordância com os estudos de Garruti et al (2003) e Valim et al (2003), na *water phase* avaliada no presente estudo, o ácido 2-metil-butanóico apresentou um aroma de grande impacto no efluente cromatográfico. Entretanto, como o composto em questão coeluiu com o ácido isovalérico, ambos foram percebidos por quatro dos cinco julgadores da equipe CG-olfatométrica, como sendo apenas um composto. Somente um julgador detectou os voláteis como sendo de fato dois compostos, ambos percebidos como intensos e desagradáveis, sendo o ácido isovalérico ligeiramente mais intenso. Garruti et al (2003) também reportaram que o ácido isovalérico eluiu nas separações cromatográficas imediatamente antes do ácido 2-metil-butanóico, e que possivelmente os dois compostos foram percebidos pelos julgadores como apenas um pico de odor. Portanto, assim como no presente estudo, os ácidos isovalérico e 2-metil-butanóico foram identificados como

importantes compostos de odor tanto em suco fresco como em suco processado de caju, contribuindo com notas aromáticas como “caju passado”, “desagradável” e “suor”.

Na Tabela 6, o pico 11, referente a um composto não detectado pelo detector de ionização de chamas, cujo aroma foi descrito por dois julgadores como “cajuína” e “grão”, pode corresponder ao dimetil disulfeto, identificado e descrito no estudo de Valim et al (2003) como possuindo aroma sulfurado. O pico 11 apresentou índice de Kováts bastante próximo ao índice obtido para o dimetil disulfeto no estudo de Valim et al (2003) e descrição similar. Este volátil foi também detectado através de detector específico (FPD – *flame photometric detector*) e identificado (CG-EM) no estudo de Maciel et al (1986), juntamente com o dimetil trissulfeto; entretanto os autores não acessaram os mesmos através de CG-olfatometria. Garruti et al (2003) relataram também a provável presença de vários compostos sulfurados em suco de caju. Esses voláteis foram descritos pelos julgadores da equipe CG-olfatométrica de Garruti et al (2003) como possuindo notas aromáticas similares a “plástico”, “madeira”, “desagradável”. Entretanto, segundo os autores, estes compostos não foram identificados.

O composto descrito no efluente cromatográfico do extrato da *water phase* como “plástico” e “madeira” (pico 37), cujo índice de Kováts foi 1513, pode corresponder ao benzaldeído identificado anteriormente por outros pesquisadores em caju e essência de caju (GARRUTI et al, 2003; VALIM et al, 2003; BICALHO et al, 2000; MACIEL et al, 1986; MACLEOD e TROCONIS, 1982). No estudo de Valim et al (2003) este volátil foi descrito pelos julgadores como possuindo aroma similar a “açúcar queimado” e “amêndoa”; já em Garruti et al (2003) os julgadores descreveram este composto como “plástico”, “verde” e

“frutal”. O índice de Kováts obtido para o pico 37 foi bastante próximo aos obtidos nos dois estudos citados anteriormente e a descrição “plástico” atribuída ao benzaldeído e reportado por Garruti et al (2003) contribuem para essa afirmativa exploratória.

Na *water phase* de caju analisada no presente estudo, o octanol foi identificado como volátil de impacto odorífero, e contribuindo com notas aromáticas agradáveis, descritas como “perfume”, “frutal” e “floral”. Valim et al (2003) também identificaram o octanol como um volátil de importância odorífera em caju, porém descrito como possuindo notas aromáticas similares a “metálico” e “sulfurado”. Vários estudos com essências aquosas de frutas, como maracujá, kiwi e goiaba também identificaram o octanol como composto de importância odorífera, cujas notas aromáticas foram descritas como: “gordura”, “amêndoa”, “queimado” (JORDÁN et al, 2002; JORDÁN, GOODNER e SHAW, 2002; JORDÁN et al, 2003). Diferenças de descritores aromáticos para o octanol entre os diferentes estudos podem ser atribuídas a diferenças de concentração do volátil no efluente cromatográfico.

O composto *trans*-2-hexenal (pico 18), identificado na *water phase* do presente estudo como um volátil de importância odorífera, e descrito como “maria fedida/verde”, também foi reportado como um volátil odorífero de grande importância em essência de caju (MACLEOD e TROCONIS, 1982) e em suco de caju (GARRUTI et al, 2003), nos quais foi descrito como possuindo aroma “verde/grama” e “maria fedida/doce”.

No presente estudo, vários hidroxí ésteres já detectados em frutas tropicais como a acerola, graviola, cupuaçu e abacaxi foram também identificados, quais sejam: 3-hidroxí-3-

metil-butanoato de etila identificado em acerola (BOULANGER e CROUZET, 2001), 2-hidroxi-3-metil-pentanoato de metila identificado em cupuaçu (FISCHER, 1995) e graviola (PELISSIER et al 1994), 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de metila identificado em cupuaçu (FISCHER, 1995) e 3-hidroxi-hexanoato de etila detectado em acerola (BOULANGER e CROUZET, 2001), cupuaçu (BOULANGER e CROUZET, 2000) e abacaxi (UMANO et al, 1992).

Umano et al (1992) isolaram e identificaram através de CG-EM 157 voláteis em abacaxi verde e maduro, sendo que os ésteres constituíram mais de 80% dos voláteis identificados nas duas amostras, seguido pelas cetonas (6%) e lactonas (5%). Dentre os compostos identificados mais de 20 foram hidróxi ésteres entre eles o 2-hidroxi-hexanoato de etila e 3-hidroxi hexanoato de etila. Para verificar a contribuição odorífera de cada composto em solução aquosa, estes autores adicionaram, em concentrações variando entre 1 e 10ppm, padrões puros destes compostos em água. Os autores reportaram que o composto 2-hidroxi-hexanoato de etila foi percebido na solução aquosa como apresentando notas aromáticas de “abacaxi maduro” e o 3-hidroxi-hexanoato de etila como possuindo notas “frutais” e “abacaxi”. Vários outros hidroxí ésteres identificados no estudo de Umano et al (1992) também foram descritos como possuindo aromas “frutais”. De forma análoga, na *water phase* analisada nesta pesquisa, todos os hidroxí ésteres identificados apresentaram notas “frutais”, sendo o 2-hidroxi-hexanoato de etila percebido com nota de “caju” principalmente, e o 3-hidroxi hexanoato de etila percebido como “verde/fruta”.

Para onze dos compostos voláteis relacionados na Tabela 6, não se encontrou, na literatura científica, referências que eles tenham sido anteriormente identificados em caju

e/ou essência de caju. Estes compostos foram: a 2,3-butanediona (pico 3, descrito como “plástico/fermentado”), 2,3-pentanediona (pico 8, “fruta/caju”), 2-etil acrilato de metila (pico 17, “maria fedida”), *trans*-2-penten-1-ol, (pico 22, “grama/mofo”), 3-hidroxi-3-metil butanoato de etila (pico 29, “fruta/verde”), heptanol (pico 34, “caju/fruta”), 2-hidroxi-3-metil pentanoato de metila (pico 35, “fruta”), 2-etil-1-hexanol (pico 36, “verde/erva”), 2-hidroxi-4-metil pentanoato de metila (pico 38, “fruta/verde”), 2-hidroxi hexanoato de etila (pico 41, “caju”) e 3-hidroxi hexanoato de etila (pico 45, “grama/fruta”). No entanto, alguns desses compostos já foram identificados em várias frutas como: 2-etil-1-hexanol identificado em mamão (ORTEGA e PINO, 1997) e kiwi (PINO, 1997); heptanol identificado em mamão (ORTEGA e PINO, 1997); 2,3-butanediona identificado em mamão (ORTEGA e PINO, 1997); 2-hidroxi hexanoato de etila identificado em abacaxi (UMANO et al, 1992) e 3-hidroxi hexanoato de etila identificado em abacaxi (UMANO et al, 1992) e em essência aquosa de banana (JORDÁN et al, 2001).

O presente estudo sugere que a *water phase* analisada tem grande potencial para gerar essências naturais de alta qualidade sensorial. Entretanto, o processamento para a elaboração dessas essências deve ser otimizado de forma a conservar sobretudo os ésteres, que foram percebidos como voláteis de grande importância odorífera, contribuindo para notas aromáticas descritas como “caju” e “frutal” e, álcoois que contribuem com notas “verde/doce/flor”, fornecendo à *water phase* percepções de “frescor”. Já os ácidos, que também são de grande importância para o aroma de caju, como o ácido isovalérico e o 2-metil-butanóico, que contribuem com notas aromáticas desagradáveis como “vômito/queijo/caju passado” também devem estar presentes na essência. Porém, para se

aumentar ainda mais o aroma característico de caju fresco, provavelmente estes ácidos devam estar presentes em menor concentração.

4.1.4. Desempenho e consenso dos julgadores da equipe CG-olfatométrica

A Figura 13 apresenta os aromagramas médios de cada julgador que avaliou os efluentes cromatográficos do extrato da *water phase*. Pode-se observar que o número de picos detectados variou entre os julgadores: enquanto o julgador 1 percebeu 36 voláteis odoríferos no efluente cromatográfico da *water phase*, os julgadores 4 e 5 perceberam 37, o julgador 3 detectou 45 e o julgador 2, o mais sensível da equipe, percebeu 50 odores.

A diferença entre o número de picos detectados pelos indivíduos possivelmente se deve à diferença de sensibilidade olfativa entre os mesmos, a qual varia em função de fatores genéticos, idade, sexo, familiaridade com o composto analisado, dentre outros (BRAND e MILLOT, 2001). Entretanto, outro fator que pode influenciar o número de picos gerados por cada julgador, refere-se ao critério que cada indivíduo adota para reportar ou não, a presença de estímulos sensoriais no efluente cromatográfico. Segundo Goldstein (1989), existem três tipos de julgadores: o conservador, que reporta a presença de um estímulo percebido somente quando tem absoluta certeza de que o mesmo existe; o julgador liberal, o qual tende a reportar a presença de um estímulo mesmo quando não tem muita certeza de tê-lo de fato detectado, e o neutro, que não adota um critério fixo, não sendo nem muito conservador, nem muito liberal. Assim, é possível que um julgador conservador produza um aromagrama com um menor número de picos que um julgador neutro ou liberal, não devido à diferença em sensibilidade com relação aos demais julgadores, mas sim em função de seu critério para reportar o estímulo. Por outro lado, neste estudo, a

possibilidade do aromagrama de um julgador liberal possuir picos que não correspondem à presença de um composto volátil foi reduzida a uma probabilidade ínfima, uma vez que para ser incluído no aromagrama, cada pico teve que ser reportado em pelo menos duas de cada três repetições.

Os aromagramas mostrados na Figura 13 indicam também que todos os julgadores utilizaram quase toda a escala de intensidade (0= nenhum, 10= forte) para avaliar os odores presentes no efluente cromatográfico, reportando intensidades que variaram entre 1,0 e 10,0. Apesar disso, o julgador 2 produziu valores maiores de intensidades para expressar sua percepção dos estímulos, enquanto que o julgador 1 produziu valores menores de intensidade.

Os desvios-padrão relativos à intensidade de cada volátil odorífero gerado por cada julgador indicam que, com exceção do julgador 4 e 5, todos os demais apresentaram boa reprodutibilidade em seus julgamentos, gerando desvios entre 0 e 1,50 para a maioria dos picos detectados (Tabela 7). Estes resultados são semelhantes aos de outras pesquisas que utilizaram a técnica Osme (GARCIA, 2000; ALVES, 2004).

Garcia (2000), em estudo CG-olfatométrico de óleo essencial de laranja, encontrou desvios-padrão entre 0,5 e 1,5 (em escala de 9 pontos) para a maioria dos picos odoríferos gerados pelos julgadores. Alves (2004) estudando voláteis de importância odorífera em jenipapo, utilizando escala de 9 pontos, encontrou desvios entre 0,5 e 1,5.

O julgador 4 apresentou desvios entre 0,01 e 1,50 para 50% dos picos percebidos, entretanto, gerou desvios entre 1,50 e 3,52 para os 50% restantes. Por sua vez, o julgador 5 apresentou desvios entre 1,50 e 5,50 para a maioria dos picos detectados, apresentando-se como o julgador de menor reprodutibilidade. Altos desvios-padrão também foram encontrados em estudo de Almeida (2006) com aroma natural de laranja. A autora atribuiu a baixa reprodutibilidade de alguns julgadores de Osme a vários fatores, dentre eles: possíveis falhas no treinamento ou na seleção dos mesmos, baixa sensibilidade dos julgadores com relação a alguns compostos avaliados, além da complexidade da amostra, que apresentou cinquenta e cinco picos odoríferos, e regiões da corrida cromatográfica com muitos voláteis eluindo em um curto espaço de tempo.

No presente estudo, o baixo desempenho do julgador 4 pode ser atribuído à falha no treinamento, pois a técnica olfatométrica não lhe era familiar. Assim, ainda que este julgador tenha realizado quatro sessões de treinamento com a própria *water phase*, é possível que esse treinamento não lhe tenha sido suficiente para trabalhar de forma consistente com a escala de intensidade.

Apesar das diferenças quanto ao número de picos percebidos, uso da escala de intensidade e reprodutibilidade de julgamentos entre os participantes da equipe CG-olfatométrica, de um modo geral, todos os aromagramas mostrados na Figura 13 indicam uma concentração maior de voláteis odoríferos eluindo entre 4 e 10 minutos e entre 20 e 25 minutos de separação cromatográfica.

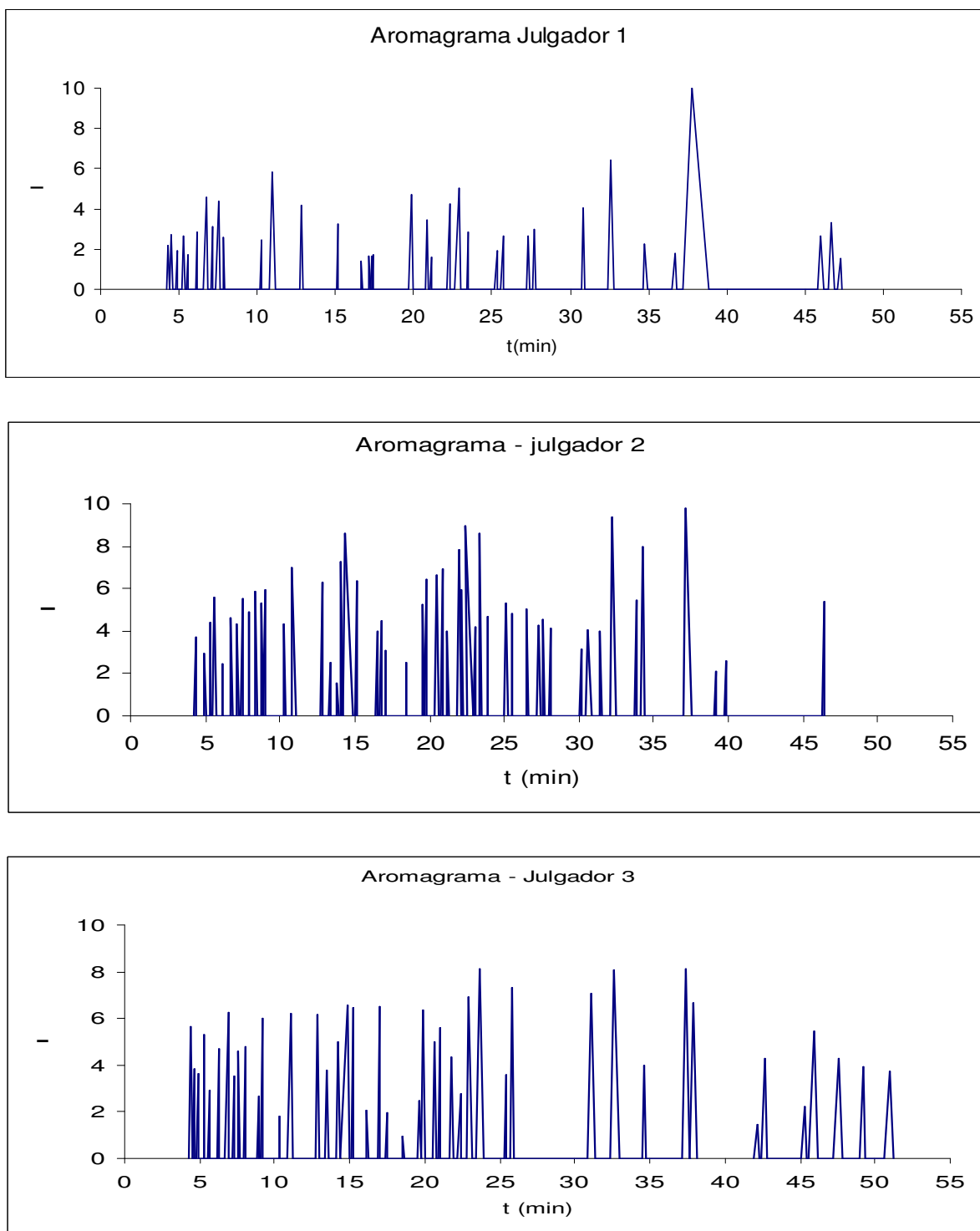


Figura 13: Aromagramas individuais médios gerados pelos julgadores da equipe CG-olfatométrica para o extrato da *water phase* (n= 3 repetições).

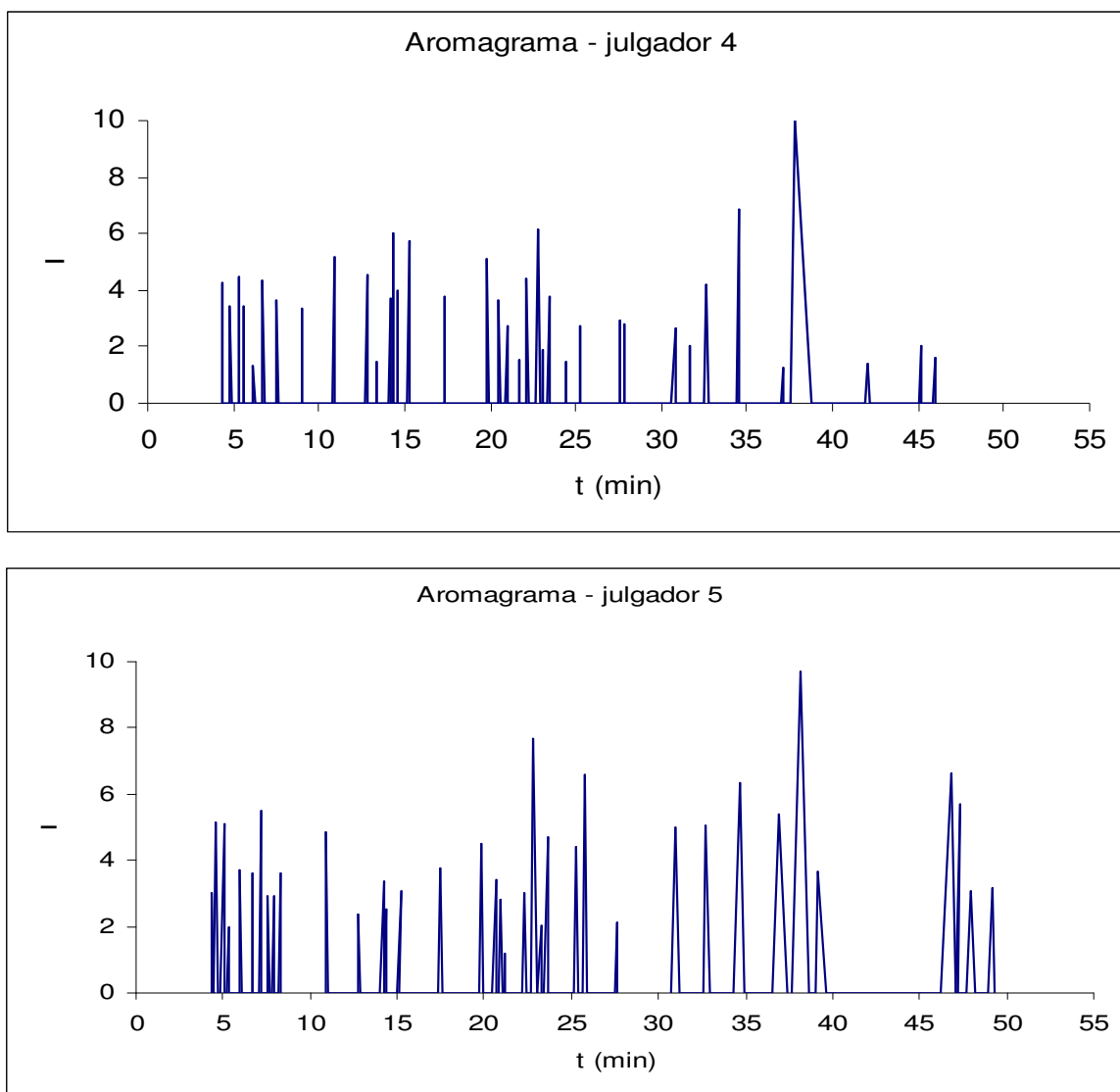


Figura 13: continuação. Aromagramas individuais médios gerados pelos julgadores da equipe CG-olfatométrica para o extrato da *water phase* (n= 3 repetições).

A Tabela 7 apresenta em valor decrescente de importância odorífera, os compostos detectados por cada um dos julgadores no efluente cromatográfico da *water phase*. Como pode ser observado, houve concordância entre todos os julgadores, que a mistura dos ácidos 3-metil-butanóico e 2-metil-butanóico produziu o maior impacto odorífero no efluente cromatográfico. Conforme comentado anteriormente, o julgador 3 foi

o único indivíduo a perceber os ácidos 3-metil butanóico e o 2-metil butanóico como dois picos distintos, sendo o 3-metil butanóico o composto percebido com maior intensidade.

Houve também consenso entre os julgadores que o ácido acético tratava-se de um composto de alto impacto odorífero no efluente cromatográfico, dado que ele foi percebido pelos cinco julgadores como um dos dez compostos de maior intensidade no efluente.

Os compostos 2-hidroxi-hexanoato de etila, 2-metil-4-pentenal, heptanol e *trans*-3-hexenol também apresentaram grande importância odorífera, sendo percebidos por todos os julgadores como estando entre os 16 compostos com maior intensidade odorífera. A acetofenona, o octanol, o 3-metil-1-butanol e o crotonoato de etila também apresentaram importância, estando entre os 15 compostos de maior relevância para pelo menos 3 dos julgadores.

Aplicando-se teste estatístico de ordenação associado à Tabela de Mac Farlane (NEWELL e MAC FARLANE, 1987) nos doze voláteis que obtiveram as maiores intensidades no aromagrama consensual (Figura 12), confirma-se que, os ácidos isovalérico + 2-metil butanóico (descritos como vômito/chulé) apresentaram-se como os voláteis de maior importância odorífera diferindo a 5% de significância dos seguintes compostos: 2-metil-4-pentenal (verde/fruta), crotonoato de etila (“fruta/caju”), octanol (perfume/flor), *trans*-3-hexen-1-ol (verde/fruta), heptanol (caju), 3-metil-1-butanol (chulé), *trans*-2-hexenal (maria fedida/verde) e 2-metil-butanoato de etila (fruta/caju). Os ácidos citados só não diferiram ($p < 0,05$) do ácido acético (abacaxi cozido/remédio), 2-hidroxi-hexanoato de

etila (caju) e acetofenona (queijo/cera). A Tabela com os totais de ordenação dos doze compostos voláteis encontra-se no Anexo 2.

Assim, por apresentarem grande impacto positivo para o aroma de caju, os seguintes compostos poderiam ser concentrados na *water phase*: 2-metil-4-pentenal, octanol, *trans*-2-hexenal, 2-metil-butanoato de etila, 2-hidroxi-hexanoato de etila. Já os compostos voláteis como o ácido isovalérico, ácido 2-metil-butanóico, ácido acético e acetofenona por apresentaram alto impacto negativo poderiam ter sua concentração diminuída na amostra.

A Tabela 8 mostra o número de picos odoríferos detectados pelos julgadores da equipe CG-olfatométrica, os tempos médios, intensidade máxima, área de cada pico e seus respectivos desvios padrão. Ela evidencia que, a despeito dos julgadores terem apresentado razoáveis divergências entre si com relação à intensidade com que perceberam cada odor no efluente cromatográfico, eles/elas apresentaram adequada reprodutibilidade no que se refere aos tempos iniciais de percepção dos estímulos, tempos finais e tempos em que a intensidade máxima de cada pico odorífero foi detectada. Já com relação à área sob o pico odorífero, alta variabilidade foi observada (Tabela 8), provavelmente devido às diferentes percepções de intensidade entre os julgadores, conforme anteriormente comentado, e/ou, diferenças no uso da escala.

Tabela 7: Compostos voláteis ordenados de forma decrescente em importância odorífera para cada julgador, suas respectivas intensidades e desvios-padrão (n= 3 repetições)

Julgador 1	Julgador 2	Julgador 3	Julgador 4	Julgador 5
ácido 3-metil-butanóico + ác. 2-metil butanóico (10,00 ± 0,00)	ácido 3-metil-butanóico + ác. 2-metil butanóico (9,82 ± 0,31)	ácido 3-metil- butanóico (8,15 ± 0,36)	ácido 3-metil- butanóico + ác. 2-metil- butanóico (10,00 ± 0,01)	ácido 3-metil- butanóico + ác. 2-metil- butanóico (9,71 ± 0,50)
2-hidroxi-hexanoato de etila (6,42 ± 1,68)	2-hidroxi -hexanoato de etila (9,40 ± 0,27)	heptanol (8,15 ± 1,13)	Acetofenona (6,85 ± 2,11)	ácido acético (7,66 ± 1,34)
2-metil-4-pentenal (5,85 ± 0,41)	ácido acético (8,98 ± 0,41)	2-hidroxi- hexanoato de etila (8,08 ± 0,47)	ácido acético (6,18 ± 0,85)	gama-dodecalactona (6,61 ± 2,47)
ácido acético (5,03 ± 0,26)	heptanol (8,62 ± 0,24)	2-etil-1-hexanol (7,31 ± 1,40)	<i>trans</i> -2-hexenal (6,00 ± 1,33)	2-etil-1-hexanol (6,59 ± 2,74)
<i>trans</i> -3-hexenol (4,73 ± 0,55)	<i>trans</i> -2-hexenal (8,58 ± 0,84)	Octanol (7,05 ± 0,31)	3-metil-1-butanol (5,76 ± 2,27)	acetofenona (6,33 ± 5,50)
2-metil-butanoato de etila (4,60 ± 0,37)	acetofenona (7,94 ± 0,21)	ácido acético (6,92 ± 0,42)	2-metil-4-pentenal (5,14 ± 0,11)	Pico 50 ^{NI} (5,68 ± 1,56)
isovalerato de etila (4,37 ± 0,55)	Pico 30 ^{NI} (7,80 ± 0,21)	ác. 2-metil- butanóico (6,66 ± 1,16)	<i>trans</i> -3-hexenol (5,10 ± 0,49)	2,3-pentanediona (5,49 ± 2,79)
octanoato de etila (4,25 ± 1,02)	2-etil- acrilato de metila (7,25 ± 1,22)	3-metil-1-butanol (6,55 ± 0,33)	<i>trans</i> -2-butenato de etila (4,58 ± 1,60)	decanoato de etila (5,41 ± 5,05)
<i>trans</i> -2-butenato de etila (4,19 ± 0,22)	2-metil-4-pentenal (6,96 ± 0,80)	3-hidroxi-2-butanona (6,52 ± 0,55)	isovalerato de metila (4,46 ± 1,45)	isobutirato de etila (5,13 ± 2,12)
Octanol (4,02 ± 1,22)	Cis-3-hexenol (6,93 ± 0,40)	2-etil- acrilato de metila (6,44 ± 1,70)	octanoato de etila (4,41 ± 0,17)	2,3-butanediona (5,08 ± 1,74)
<i>cis</i> -3-hexenol (3,46 ± 0,22)	Pico 27 ^{NI} (6,62 ± 0,35)	<i>trans</i> -3-hexen-1-ol (6,35 ± 0,78)	2-metil- butanoato de etila (4,35 ± 1,34)	2-hidroxi- hexanoato de etila (5,07 ± 4,95)
gama-dodecalactona (3,32 ± 2,98)	<i>trans</i> -3-hexen-1-ol (6,46 ± 0,34)	2-metil- butanoato de etila (6,26 ± 0,73)	propanoato de etila (4,24 ± 1,57)	Octanol (4,99 ± 4,80)
3-metil-1-butanol (3,23 ± 1,53)	3-metil-1-butanol (6,37 ± 0,77)	2-metil-4-pentenal (6,24 ± 1,38)	2-hidroxi- hexanoato de etila (4,18 ± 1,81)	2-metil-4-pentenal (4,86 ± 2,40)
2,3-pentanediona (3,13 ± 0,67)	<i>trans</i> -2-butenato de etila (6,28 ± 0,89)	<i>trans</i> -2-butenato de etila (6,18 ± 0,84)	IK 1226 (3,97 ± 3,47)	Heptanol (4,72 ± 4,09)
2-hidroxi-4-metil-pentanoato de metila (2,97 ± 0,86)	octanoato de etila (5,95 ± 0,34)	<i>trans</i>-2-butenato de metila (6,02 ± 0,71)	heptanol (3,79 ± 3,52)	<i>trans</i> -3-hexen-1-ol (4,49 ± 0,36)
Heptanol (2,87 ± 0,90)	2-metil-1-propanol (5,92 ± 0,94)	propanoato de etila (5,64 ± 0,19)	<i>trans</i> -2-penten-1-ol (3,79 ± 3,47)	2-hidroxi-3-metil -pentanoato de metila (4,42 ± 3,93)
2-metil-3-buten-2-ol (2,81 ± 0,34)	Pico 11 nd (5,90 ± 1,46)	<i>cis</i> -3-hexen-1-ol (5,62 ± 1,28)	2-etil- acrilato de metila (3,69 ± 2,01)	Isohexanol (3,79 ± 1,48)

Tabela 7: (continuação) Compostos voláteis ordenados de forma decrescente em importância odorífera para cada julgador, suas respectivas intensidades e desvios-padrão (n= 3 repetições).

Julgador 1	Julgador 2	Julgador 3	Julgador 4	Julgador 5
isobutirato de etila (2,69 ± 2,37)	butanoato de etila (5,58 ± 0,37)	ácido decanóico (5,45 ± 1,41)	Pico 27 ^{NI} (1,34 ± 1,02)	butanoato de etila (3,73 ± 3,59)
2-etil-1-hexanol (2,68 ± 2,54)	isovalerato de etila (5,49 ± 0,64)	isovalerato de metila (5,29 ± 0,88)	isovalerato de etila (3,62 ± 2,61)	3-hidroxi-hexanoato de etila (3,69 ± 1,61)
isovalerato de metila (2,67 ± 0,55)	IK 1628 (5,44 ± 0,70)	Pico 27 ^{NI} (5,00 ± 0,90)	2,3-butanediona (3,42 ± 1,73)	Pico 11 nd (3,61 ± 1,31)
ácido decanóico (2,67 ± 2,32)	gama-dodecalactona (5,38 ± 1,45)	<i>trans</i> -2-hexenal (4,98 ± 1,60)	butanoato de etila (3,42 ± 1,77)	2-metil- butanoato de etila (3,59 ± 3,16)
Pico 37 ^{NI} (2,63 ± 0,41)	2-hidroxi-3-metil pentanoato de metila (5,33 ± 2,18)	hexanal (4,77 ± 0,59)	2-metil-1-propanol (3,37 ± 2,17)	Pico 27 ^{NI} (3,59 ± 2,94)
hexanal (2,57 ± 0,61)	IK 1094 (5,29 ± 0,53)	2-metil-3-buten-2-ol (4,72 ± 0,87)	IK 1601 (3,01 ± 1,78)	2-etil- acrilato de etila (3,39 ± 3,01)
acetato de isoamila (2,48 ± 2,26)	Hexanol (5,24 ± 0,40)	isovalerato de etila (4,60 ± 1,58)	2-hidroxi-4-metil -pentanoato de metila (2,96 ± 0,51)	ácido fenil-acético (3,17 ± 3,02)
Acetofenona (2,26 ± 2,00)	IK 1514 (5,05 ± 2,27)	Pico 30 ^{NI} (4,34 ± 2,63)	2-hidroxi-4-metil- pentanoato de etila (2,79 ± 2,74)	3-metil-1-butanol (3,09 ± 2,85)
propanoato de etila (2,21 ± 1,94)	Hexanal (4,87 ± 2,13)	IK 1888 (4,31 ± 2,15)	2-hidroxi-3-metil- pentanoato de metila (2,76 ± 0,49)	ácido undecanóico (3,06 ± 3,09)
2-hidroxi-3-metil- pentanoato de metila (1,93 ± 1,68)	2-etil-1-hexanol (4,85 ± 1,53)	Pico 50 ^{NI} (4,28 ± 4,00)	<i>cis</i> -3-hexen-1-ol (2,74 ± 2,72)	octanoato de etila (3,00 ± 2,99)
2,3-butanediona (1,91 ± 1,67)	IK 1466 (4,71 ± 1,39)	acetofenona (4,00 ± 0,69)	Octanol (2,66 ± 2,70)	propanoato de etila (3,00 ± 0,05)
decanoato de etila (1,76 ± 2,07)	2-metil- butanoato de etila (4,59 ± 0,61)	ácido fenil- acético (3,94 ± 3,41)	IK 1476 (2,13 ± 1,70)	isovalerato de etila (2,94 ± 2,66)
isohexanol (1,75 ± 0,44)	2-hidroxi-4-metil -pentanoato de metila (4,52 ± 2,64)	isobutirato de etila (3,82 ± 3,22)	ácido nonanóico (2,05 ± 1,91)	Hexanal (2,90 ± 3,65)
butanoato de etila (1,71 ± 1,53)	3-hidroxi-2-butanona (4,49 ± 1,85)	3-metil- pentanoato de etila (3,79 ± 1,44)	furaldeído (1,87 ± 1,70)	<i>cis</i> -3-hexen-1-ol (2,83 ± 2,72)
<i>trans</i> -2-penten-1-ol (1,66 ± 1,53)	isovalerato de metila (4,40 ± 1,37)	IK > 2700 (3,75 ± 0,30)	ácido decanóico (1,62 ± 1,52)	<i>trans</i> -2-hexenal (2,52 ± 2,30)
<i>trans</i> -3-hexenoato de etila (1,65 ± 0,68)	2,3-pentanediona (4,32 ± 0,39)	2,3-butanediona (3,63 ± 3,14)	Pico 30 ^{NI} (1,50 ± 1,39)	<i>trans</i> -2-butenato de etila (2,39 ± 2,22)

Tabela 7: (continuação) Compostos voláteis ordenados de forma decrescente em importância odorífera para cada jogador, suas respectivas intensidades e desvios-padrão (n= 3 repetições).

Julgador 1	Julgador 2	Julgador 3	Julgador 4	Julgador 5
3-hidroxi-3-metil -butanoato de etila (1,59 ± 0,93)	Acetato de isoamila (4,31 ± 3,73)	2-hidroxi-3-metil -pentanoato de metila (3,60 ± 3,18)	3-metil -pentanoato de etila (1,46 ± 1,33)	2-hidroxi-4-metil -pentanoato de metila (2,14 ± 1,88)
Pico 50 ^{NI} (1,50 ± 1,41)	Pico 37 ^{NI} (pico 37) (4,26 ± 1,66)	2,3-pentanediona (3,56 ± 3,11)	ácido hexanóico (1,36 ± 1,24)	furaldeído (2,01 ± 1,74)
3-hidroxi-2-butanona (1,36 ± 1,33)	furaldeído (4,18 ± 1,41)	butanoato de etila (2,91 ± 2,54)	2-metil-3-buten-2-ol (1,33 ± 1,43)	isovalerato de metila (1,96 ± 1,70)
	2-hidroxi-4-metil- pentanoato de etila (4,12 ± 2,29)	octanoato de etila (2,78 ± 1,15)	decanoato de etila (1,24 ± 1,13)	3-hidroxi-3-metil- butanoato de etila (1,17 ± 1,01)
	octanol (4,07 ± 3,52)	2-metil-1-propanol (2,66 ± 2,38)		
	IK 1593 (3,98 ± 1,60)	hexanol (2,46 ± 2,50)		
	3-hidroxi-3-metil -butanoato de etila (3,97 ± 0,61)	ácido nonanóico (2,25 ± 1,95)		
	IK 1279 (3,96 ± 1,35)	1-pentanol (2,06 ± 1,96)		
	propanoato etila (3,70 ± 1,50)	isohexanol (1,96 ± 2,03)		
	ácido isobutírico (3,11 ± 2,88)	acetato de isoamila (1,81 ± 1,56)		
	<i>trans</i> -3-hexenoato de etila (3,08 ± 1,85)	ácido hexanóico (1,47 ± 1,58)		
	2,3-butanediona (2,92 ± 1,19)	<i>trans</i> -2-hexenoato de etila (0,96 ± 0,83)		
	IK 1734 (2,61 ± 2,27)			
	3-metil- pentanoato de etila (2,50 ± 2,39)			
	<i>trans</i> -2-hexenoato de etila (2,48 ± 2,17)			
	2-metil-3-buten-2-ol (2,41 ± 2,10)			
	3-hidroxi -hexanoato de etila (2,12 ± 2,10)			

Compostos em negrito foram percebidos por apenas um jogador e portanto não fazem parte do aromagrama consensual. Os índices de Kováts (IK) foram calculados com base nos tempos médios onde a intensidade percebida foi máxima.

Tabela 8: Médias e desvios-padrão geradas pela equipe sensorial com relação ao tempo inicial, tempo final, tempo de máxima intensidade, intensidade máxima e área sob os picos de odor dos voláteis odoríferos detectados no extrato da *water phase* de caju. (n1=5 julgadores; n2= 3 repetições)

Pico ¹	T inicial ² min (±desvio)	T final ² min (±desvio)	Timax ² min (±desvio)	Intensidade ³ (±desvio)	Area ³ (±desvio)
1	4,29 (0,04)	4,39 (0,06)	4,36 (0,05)	3,76 (1,30)	16,41 (10,92)
2	4,46 (0,06)	4,64 (0,06)	4,58 (0,07)	3,29 (1,10)	23,20 (10,75)
3	4,82 (0,04)	4,97 (0,09)	4,91 (0,09)	3,39 (1,15)	19,50 (20,22)
4	5,23 (0,04)	5,36 (0,02)	5,32 (0,03)	3,76 (1,38)	17,47 (4,28)
5	5,54 (0,04)	5,68 (0,08)	5,60 (0,03)	2,73 (1,61)	10,40 (7,82)
6	6,08 (0,11)	6,24 (0,10)	6,15 (0,10)	3,00 (1,29)	17,30 (11,57)
7	6,66 (0,04)	6,83 (0,08)	6,77 (0,06)	4,68 (0,97)	35,04 (28,44)
8	7,06 (0,06)	7,21 (0,06)	7,17 (0,05)	3,30 (1,03)	23,71 (17,96)
9	7,44 (0,09)	7,62 (0,07)	7,54 (0,05)	4,21 (0,97)	31,50 (14,81)
10	7,84 (0,04)	7,96 (0,07)	7,92 (0,07)	3,03 (1,22)	20,69 (11,83)
11	8,24 (0,07)	8,36 (0,01)	8,33 (0,04)	1,90 (1,62)	12,24 (7,61)
12	8,93 (0,10)	9,03 (0,03)	8,99 (0,04)	2,39 (1,71)	10,35 (9,13)
13	10,21 (0,05)	10,33 (0,05)	10,32 (0,04)	1,72 (1,30)	8,64 (8,79)
14	10,81 (0,05)	11,05 (0,10)	10,94 (0,08)	5,81 (0,84)	57,78 (32,96)
15	12,72 (0,02)	12,89 (0,06)	12,82 (0,05)	4,72 (1,60)	36,10 (22,89)
16	13,35 (0,06)	13,44 (0,08)	13,43 (0,07)	1,55 (1,16)	10,51 (15,10)
17	14,05 (0,05)	14,23 (0,07)	14,17 (0,07)	4,15 (1,76)	27,11 (14,27)
18	14,22 (0,09)	14,48 (0,24)	14,34 (0,05)	4,42 (2,50)	44,22 (56,43)
19	15,08 (0,08)	15,23 (0,06)	15,19 (0,05)	5,00 (1,68)	27,89 (12,57)
20	16,72 (0,10)	16,84 (0,17)	16,80 (0,14)	2,47 (2,60)	15,12 (25,61)
21	17,08 (0,03)	17,14 (0,06)	17,12 (0,05)	0,95 (1,01)	2,35 (0,60)
22	17,26 (0,06)	17,36 (0,00)	17,33 (0,01)	1,09 (1,50)	3,55 (1,90)
23	17,39 (0,04)	17,52 (0,06)	17,46 (0,04)	1,50 (1,11)	9,45 (13,40)
24	18,42 (0,09)	18,52 (0,14)	18,46 (0,10)	0,69 (1,08)	2,35 (0,47)
25	19,48 (0,04)	19,65 (0,08)	19,57 (0,10)	1,54 (1,96)	9,34 (3,63)
26	19,72 (0,06)	19,92 (0,07)	19,83 (0,06)	5,43 (0,92)	53,39 (17,31)
27	20,42 (0,08)	20,67 (0,11)	20,56 (0,12)	3,73 (1,48)	37,29 (18,33)
28	20,81 (0,07)	20,98 (0,06)	20,92 (0,06)	4,31 (1,87)	29,79 (12,31)
29	21,11 (0,04)	21,24 (0,08)	21,17 (0,05)	1,34 (1,51)	6,29 (7,05)
30	21,71 (0,00)	21,81 (0,08)	21,76 (0,05)	1,17 (2,01)	7,11 (21,95)
31	22,15 (0,04)	22,33 (0,09)	22,25 (1,27)	4,08 (1,27)	29,33 (9,50)
32	22,67 (0,06)	22,97 (0,12)	22,78 (0,20)	6,95 (1,49)	85,06 (36,61)
33	23,02 (0,05)	23,15 (0,13)	23,15 (0,15)	1,24 (1,53)	4,37 (2,08)
34	23,40 (0,06)	23,63 (0,21)	23,50 (0,11)	5,63 (2,60)	56,79 (59,70)
35	25,19 (0,10)	25,35 (0,10)	25,29 (0,11)	3,61 (1,33)	27,54 (14,95)
36	25,59 (0,09)	25,80 (0,15)	25,72 (0,12)	4,29 (2,06)	43,34 (34,46)
37	27,20 (0,00)	27,41 (0,03)	27,27 (0,05)	1,38 (1,15)	8,34 (4,59)
38	27,56 (0,05)	27,69 (0,07)	27,64 (0,16)	2,52 (0,99)	14,77 (11,56)
39	27,91 (0,12)	28,00 (0,17)	27,91 (0,16)	1,38 (0,94)	5,68 (10,60)

Tabela 8: continuação. Médias e desvios-padrão geradas pela equipe sensorial com relação ao tempo inicial, tempo final, tempo de máxima intensidade, intensidade máxima e área sob os picos de odor dos voláteis odoríferos detectados no extrato da *water phase* de caju. (n1=5 julgadores; n2= 3 repetições)

Pico ¹	T inicial ² min (±desvio)	T final ² min (±desvio)	Timax ² min (±desvio)	Intensidade ³ (±desvio)	Area ³ (±desvio)
40	30,68 (0,12)	31,05 (0,23)	30,87 (0,20)	4,56 (1,62)	80,57 (68,85)
41	32,38 (0,18)	32,76 (0,20)	32,53 (0,17)	6,63 (2,14)	105,40 (62,24)
42	34,39 (0,03)	34,76 (0,20)	34,61 (0,14)	6,81 (1,51)	58,31 (80,75)
43	36,69 (0,31)	37,06 (0,29)	36,87 (0,15)	1,68 (2,27)	53,58 (128,10)
44	37,37 (0,20)	38,37 (0,49)	37,74 (0,37)	9,23 (1,44)	472,37 (334,35)
45	39,03 (0,07)	39,41 (0,30)	39,17 (0,00)	1,16 (1,10)	27,51 (82,71)
46	41,95 (0,02)	42,19 (0,11)	42,15 (0,02)	0,57 (0,07)	6,14 (12,30)
47	45,02 (0,03)	45,36 (0,18)	45,27 (0,09)	0,86 (0,13)	7,66 (17,65)
48	45,77 (0,17)	46,17 (0,10)	46,00 (0,02)	1,95 (1,97)	45,50 (83,95)
49	46,35 (0,11)	46,80 (0,32)	46,65 (0,24)	3,06 (1,66)	77,88 (147,68)
50	47,14 (0,07)	47,48 (0,31)	47,39 (0,12)	2,29 (2,13)	39,29 (46,02)
51	48,92 (0,02)	49,34 (0,07)	49,16 (0,00)	1,42 (0,53)	29,37 (25,30)

¹ picos detectados por pelo menos dois julgadores em pelo menos duas repetições; ²ti: tempo (minutos) em que o julgador começou a perceber o odor no efluente cromatográfico; tf: tempo (minutos) em que o julgador deixou de perceber o odor; timax: tempo (minutos) em que o odor atingiu a maior intensidade; ³ para calcular as médias de intensidade e área de cada pico atribuiu-se valor zero para os julgadores que não reportaram o pico.

4.2. Condensado de caju

4.2.1. Avaliação sensorial

A Tabela 9 apresenta as intensidades médias de aroma característico de caju presentes no condensado e no seu respectivo extrato, atribuídas pela equipe sensorial.

Tabela 9: Intensidade média de aroma característico de caju fresco presente no condensado recuperado durante o processamento de suco de caju e no seu extrato e, nível de significância obtido no t-teste (n = 10 julgadores).

Amostra	Intensidade de aroma de caju ¹ (±desvio padrão)
Condensado ¹	1,54 (±1,29)
Extrato condensado ²	2,65 (±1,85)
t-teste ²	0,12

¹ 0 = fraca; 9 = forte; ² nível de significância obtido no t-teste entre as médias de intensidade do condensado e do seu respectivo extrato.

Através da Tabela 9 pode-se observar que o condensado apresentou baixa intensidade de aroma de caju; inferior a 2 em escala de 9 cm. Adicionalmente, este condensado foi descrito pela equipe sensorial como possuindo notas aromáticas similares a “fruta passada”, “fermentado” e “queijo” (Tabela 10). Esses resultados indicam que, apesar do condensado apresentar voláteis odoríferos, muitos deles estão associados a odores desagradáveis, que deverão ser retirados do mesmo caso uma essência natural venha a ser elaborada a partir dessa matéria prima.

Os resultados referentes ao extrato (Tabela 9) sugerem que após a extração, houve um incremento na média de intensidade de aroma de caju com relação ao condensado, entretanto esta diferença não foi significativa a $p < 0,05$. Apesar de ser esperado que após a extração a intensidade de aroma de caju fosse aumentada no extrato concentrado em comparação ao condensado, o mesmo não ocorreu. A forma de oferecimento da amostra,

onde o diclorometano primeiramente é evaporado para depois o julgador realizar o teste, pode ter contribuído para esses resultados, pois juntamente com o solvente, outros compostos voláteis podem ter sido também evaporados. Entretanto, a intensidade de aroma de caju na amostra foi preservada, sugerindo que a metodologia de isolamento dos compostos voláteis extraiu, com igual eficiência, todos os voláteis odoríferos importantes para o aroma de caju da mesma.

Adicionalmente, conforme pode ser observado na Tabela 10, ainda que o extrato apresentasse notas de aroma descritas como “fruta passada” e “queijo”, os julgadores também reportaram notas de aroma “doce” (similar à bala), “fruta”, “flor”, “amadeirada” e que lembravam “canela”. Isso indica não só que o método de isolamento concentrou preferencialmente voláteis de odores frutais, florais, doce, etc, como também demonstra que esse condensado tem potencial para gerar essência natural de aroma agradável, desde que sofra um processamento adequado. Esse processamento deve retirar da amostra aqueles voláteis com aromas similares a queijo, fermentado, etc, concentrando os voláteis com aromas florais e frutais. Neste sentido, a análise do perfil de voláteis do extrato pode auxiliar na identificação de quais voláteis devem ser eliminados, através da destilação fracionada do condensado, e quais devem ser concentrados.

Tabela 10: Descritores (% de respostas) gerados pelos julgadores para caracterizar notas aromáticas presentes no condensado e seu respectivo extrato (n = 10 julgadores).

Descritor	Condensado (%)	Extrato (%)
Fruta passada/fermentado	66,8	30,7
queijo	16,7	28,8
doce/bala	-	13,5
fruta	-	9,6
flor	-	5,8
canela	-	3,9
amadeirado	5,5	5,8
mofo	5,5	1,9
papelão	5,5	-

4.2.2. Perfil de voláteis

A Figura 14 apresenta o cromatograma do condensado de caju mostrando os 33 compostos voláteis detectados pelo DIC na cromatografia gasosa de alta resolução da amostra. Destes, 10 foram positivamente identificados, 17 foram identificados através de seus índices de Kováts e espectros de massas, 4 foram tentativamente identificados e 2 não puderam ser identificados. O condensado apresentou em sua composição principalmente álcoois, os quais representaram 39% dos compostos identificados. Os ácidos (29%) foram a segunda maior classe de compostos presentes na amostra, seguidos pelos ésteres (23%), cetonas (6%) e lactonas (3%).

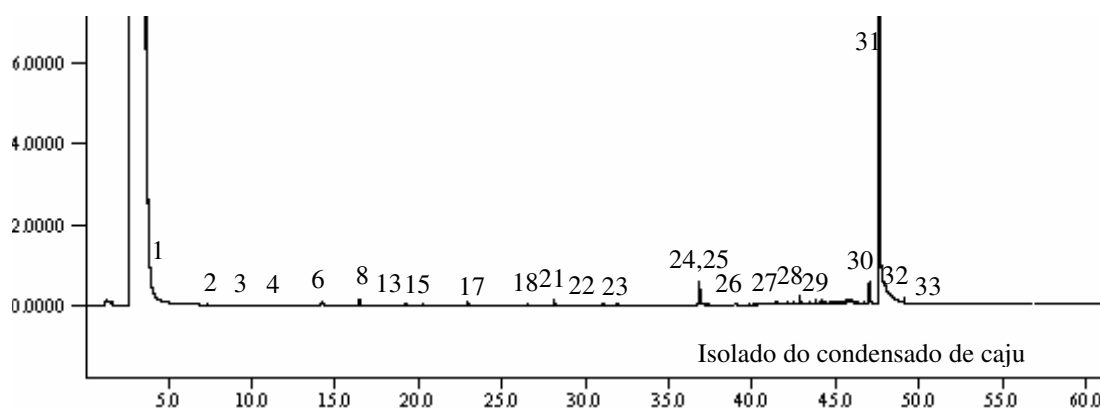


Figura 14: Cromatograma do extrato do condensado de caju.

Entre os compostos majoritários no extrato do condensado encontravam-se: ácido butanóico e 2-metil-butanóico, os quais coeluíram e apresentaram uma área de 6% (área relativa excluindo-se o pico do solvente), o 2-hidroxi-4-metil -pentanoato de etila (0,75%) e o ácido benzóico (77%) do total (Tabela 11). O ácido benzóico encontra-se em grande concentração pelo fato de ter sido adicionado, na forma de benzoato de sódio, na qualidade de conservante, ao suco antes do processamento.

Considerando-se a % de área do cromatograma, após exclusão do pico do solvente, o extrato foi caracterizado por conter majoritariamente álcoois, como o 3-metil butanol, o *cis*-3-hexen-1-ol e o 2-fenil-etanol; e ácidos, como o ácido butanóico/2-metil-butanóico, o ácido acético, o 2-metil-propanóico (Tabela 11). Com exceção dos compostos *cis*-3-hexen-1-ol e o 2-fenil-etanol, nenhum dos compostos citados anteriormente caracteriza-se por dar às amostras aromas agradáveis. De fato, a presença de alguns ácidos como o butanóico, acético, 2-metil propanóico e o 2-metil-butanóico podem ter contribuído para o aroma desagradável de “fruta passada/fermentado” percebido por todos os

julgadores no extrato e no condensado que o originou. Em oposição à quantidade majoritária de álcoois e ácidos presentes, os ésteres foram encontrados em pequena quantidade e concentração (Tabela 11). Essa ocorrência também explica porque o extrato e seu condensado possuíam baixa intensidade de aroma de caju e baixa frequência de descritores associados a notas aromáticas como frutal e floral, dado que são os ésteres, os responsáveis por conferir notas aromáticas agradáveis, descritas como frutais e florais ao caju *in natura* (GARRUTI et al, 2003).

Ao avaliarem sensorialmente o efluente cromatográfico do extrato da *water phase* de caju mencionada no item 4.1. desta tese, os julgadores descreveram os ácidos 3-metil-butanóico e o 2-metil-butanóico, também presentes naquele extrato, como possuindo aroma similar a “queijo”. Entretanto, possivelmente porque a *water phase* e seu extrato possuíam maior número e concentração relativa de ésteres, o aroma “global” percebido pela equipe sensorial na *water phase* e seu extrato foi descrito como possuindo notas agradáveis similares a “caju”, “frutal” e “doce”. Diferentemente do condensado analisado, a amostra de *water phase* continha principalmente ésteres (38%) seguida de álcoois (30%) e ácidos (14%). Portanto, as diferenças entre os perfis de voláteis do extrato da *water phase* e do condensado, possivelmente explicam as diferenças sensoriais entre elas.

A despeito do condensado possuir em sua composição pequena quantidade e concentração de ésteres, estes, junto com a *gamma*-hexalactona, parecem ter sido detectados por alguns julgadores, os quais perceberam na amostra, notas aromáticas similares a “doce/bala” e “fruta” (Tabela 11).

Tabela 11: Compostos voláteis identificados no extrato do condensado de caju, respectivos índices de Kováts, qualidade de odor e índices de Kováts relatados em literatura e, porcentagem de área relativa (DIC).

Pico	IK ¹	Coluna de identificação ²	IK lit ³	Composto ⁴	Qualidade odorífera ⁵	% Área ⁵
1	999	DB-Wax	970 ¹	2,3-butanediona ^{ID}	manteiga	tr
2	1087	DB-Wax	1060 ²	isovalerato de etila ^P	-	tr-0,63
3	1108	DB-Wax	1099 ¹	isobutanol ^P	Vinho, solvente	nd
4	1163	DB-Wax/DB1	1145 ¹	butanol ^P	Medicinal, frutal	tr
5	1168	DB-Wax	ne	crotonato de vinila ^{TI}	-	tr
6	1211	DB-Wax	1205 ¹	3-metil-1-butanol ^P	Malte, queimado	0,56
7	1258	DB-Wax	1255 ¹	pentanol ^P	balsâmico	tr
8	1276	DB-Wax/DB1	1287 ¹	3-hidroxi-2-butanona ^P	Manteiga, creme	0,52
9	1283	DB-Wax	1282 ²	4-metil-1-pentanol ^{ID}	-	nd-tr
10	1294	DB-Wax	ne	cis-3-penten-1-ol ^{TI}	-	nd-tr
11	1321	DB-Wax	1297 ²	3-metil-1-pentanol ^{ID}	-	tr
12	1339	DB-Wax	1358 ¹	2-hidroxi-propanoato de etila ^{ID}	frutal	tr
13	1355	DB-Wax	1360 ¹	hexanol ^P	Resina, flor, verde	tr
14	1364	DB-Wax	1386 ¹	trans-3-hexen-1-ol ^{ID}	Musgo, fresco	tr
15	1384	DB-Wax/DB1	1391 ¹	cis-3-hexen-1-ol ^P	Gramma/verde, frutal, citrico	0,14
16	1398	DB-Wax	ne	3-hidroxi-3-metil-butanoato de etila ^{TI}	-	tr
17	1445	DB-Wax	1450 ¹	ácido acético ^{ID}	Azedo, ácido/ acético, fruta fermentada	0,50
18	1510	DB-Wax/DB1	1513 ¹	3-hidroxi-butanoato de etila ^{ID}	-	tr
19	1521	DB-Wax	ne	2-hidroxi-4-metil-pentanoato de metila ^{TI}	-	tr
20	1535	DB-Wax/DB1	1523 ¹	ácido propanóico ^{ID}	Pungente, ranço, soja	tr
21	1541	DB-Wax	1547 ³	2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila ^{ID}	-	0,75
22	1566	DB-Wax/DB1	1553 ¹	octanol ^P	Químico, metal, queimado	tr
23	1600	DB-Wax	1563 ¹	ácido 2-metil-propanóico ^{ID}	Ranço, manteiga, queijo	0,20
24	1671	DB-Wax/DB1	1619 ¹	ácido butanóico ^{ID}	Ranço, queijo, doce	5,70
25		DB-Wax	1674 ³	ácido 2-metil-butanóico ^P	Fedido, doce, meia suja	
26	1700	DB-Wax	1750 ³	gama-hexalactona ^{ID}	verde, ácido, cera	0,17
27	1848	DB-Wax/DB1	1829 ¹	ácido hexanóico ^{ID}	doce	tr

Tabela 11: continuação. Compostos voláteis identificados no extrato do condensado de caju, respectivos índices de Kováts, qualidade de odor e índices de Kováts relatados em literatura e, porcentagem de área relativa (DIC).

Pico	IK ¹	Coluna de identificação ²	IK lit ³	Composto ⁴	Qualidade odorífera ³	% Área ⁵
28	1908	DB-Wax	1925 ¹	2-fenil-etanol ^{ID}	Mel, pimenta, rosa	0,49
29	1935	DB-Wax	1962 ¹	trans-2-hexenóico ácido ^{ID}	mofo, gordura	0,21
30	2384	-	-	NI	-	0,34
31	2438	DB-Wax/DB1	>2100	Ácido benzóico ^{ID}	-	76,98
32	2552	-	-	NI	-	0,43
33	>2600	DB-Wax	2650 ¹	ácido hidrocínâmico ^{ID}	balsâmico	0,30

¹ índices de Kováts calculados em coluna DB-Wax. ² fase líquida da(s) coluna(s) cujo(s) índice de Kováts auxiliou na identificação do composto: DB-Wax e/ou DB-1. ³ índices de Kováts e qualidade do odor relatados em literatura (¹ Acree e Arn, 2005; ² Jennings e Shibamoto, 1985; ³ Garruti et al, 2003); ne: índice de Kováts não encontrado em literatura. ⁴: P: composto positivamente identificado, ^{ID}: composto identificado por espectrometria de massas e índice de Kováts; ^{TI}: composto tentativamente identificado. NI: composto não identificado ⁵ :% de área sob o pico cromatográfico, excluindo-se o pico do solvente. tr = composto com % área < 0,01.

4.3. Essências naturais de caju

4.3.1. Avaliação sensorial

A Tabela 12 apresenta os desempenhos no teste de seleção, dos dezenove indivíduos treinados para compor a equipe sensorial de avaliação de aroma de caju em extratos de nove essências geradas a partir da *water phase* fornecida pela “Empresa C”.

Tabela 12: Valores de p para $F_{amostra}$, p para $F_{repetição}$ e intensidade média de aroma de caju atribuída por cada julgador às amostras no teste de seleção da equipe sensorial ($n_1 = 19$ julgadores, $n_2 = 3$ repetições).

Julgador	Médias de intensidade de aroma de caju ¹			pF _{amostra}	pF _{repetição}
	Amostras				
	229	278	354		
1	7,57 a	4,53 b	0,90 c	0,0001	0,250
2	7,47 a	4,57 b	0,10 c	0,0008	0,199
3	6,37 a	5,57 b	4,00 c	0,0001	0,073
4	5,67 a	3,70 a	0,63 b	0,0024	0,669
5	7,00 a	4,97 b	1,30 c	0,0007	0,111
6	6,53 a	5,20 a	1,70 b	0,0013	0,449
7	7,87 a	6,03 b	1,53 c	0,0001	0,292
8	8,50 a	6,63 b	0,30 c	0,0001	0,570
9	6,37 a	5,43 a	4,63 a	0,0837	0,116
10	8,10 a	7,07 a	1,37 b	0,0004	0,162
11	7,90 a	7,07 a	1,63 b	0,0039	0,373
12	7,93 a	6,40 a	1,60 b	0,0011	0,167
13	7,57 a	5,80 b	0,00 c	0,0001	0,288
14	6,97 a	6,73 a	5,30 b	0,0263	0,908
15	8,17 a	7,20 a	0,30 b	0,0001	0,674
16	7,67 a	5,13 b	0,47 c	0,0001	0,716
17	6,83 a	8,07 a	3,47 b	0,0135	0,057
18	6,13 a	6,03 a	3,70 b	0,0117	0,055
19	5,43 a	6,73 a	1,33 b	0,0063	0,200
Média	7,16 a	5,94b	1,80c	<0,001	-

¹ (0=fraca, 9=forte), médias com letras em comum em uma mesma linha, indicam amostras que não diferiram entre si a $p \leq 0,05$. Amostra 229 = diluição 1:2; amostra 278 = diluição 1:4; amostra 354 = amostra fervida por 3 minutos.

Os resultados da Tabela 12 mostram que quase a totalidade dos indivíduos apresentou bom desempenho como julgadores de aroma de caju. Com exceção do julgador

de número 9, todos os demais mostraram adequado poder discriminativo ($pF_{amostra} \leq 0,05$), boa repetibilidade nos julgamentos ($pF_{repetição} \geq 0,05$) e consenso com demais membros da equipe sensorial. Desta forma, foram então selecionados julgadores que possuíam maior disponibilidade de tempo para realizar os testes. Assim, fizeram parte da equipe sensorial onze julgadores, quais sejam: 1, 2, 3, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 15 e 16.

Na Tabela 13 estão apresentadas as intensidades médias de aroma característico de caju e aroma estranho presentes nos nove extratos das nove essências geradas pela destilação fracionada da *water phase* fornecida pela “Empresa C”.

Tabela 13: Intensidade média de aroma característico de caju e aroma estranho nos extratos das 9 essências de caju ($n_1 = 11$ julgadores; $n_2 = 3$ repetições).

Isolado	Aroma de caju*	Aroma estranho* ¹
1	2,51a	2,32d
2	2,21ab	3,02cd
3	1,82abc	3,83abc
4	1,19cd	4,18ab
5	1,52bc	3,40bc
6	0,39e	4,21ab
7	0,57de	4,00abc
8	0,45e	4,47a
9	1,33c	3,39bc

* (0=fraca, 9=forte). Médias com letras em comum em uma mesma coluna, indicam amostras que não diferiram entre si a $p \leq 0,05$. ¹Aroma estranho: qualquer aroma diferente do aroma característico de caju.

Conforme pode ser observado na Tabela 13, as intensidades de aroma de caju em todos os extratos foram bastante baixas, variando entre 0,39 no extrato 6 e 2,51 no extrato 1, em uma escala de 9 cm. Os extratos 1, 2 e 3 foram os que apresentaram as maiores médias de intensidade de aroma característico de caju, sendo que os mesmos não diferiram entre si a $p \leq 0,05$. Os extratos 6, 7 e 8 foram os que apresentaram as menores médias de intensidade de aroma característico de caju. Por sua vez, os extratos 4, 6 e 8 foram os que

apresentaram as maiores intensidades de aromas estranhos, ou seja, não similares a caju, diferindo significativamente ($p \leq 0,05$) dos extratos 1 e 2.

As baixas intensidades de aroma característico de caju percebidas pelos julgadores nos extratos podem ser atribuídas principalmente a dois fatores: 1) baixa qualidade da *water phase* gerada pela “Empresa C”, em função de condições operacionais deficientes na unidade de recuperação de aromas na época da coleta do material e; 2) destilação fracionada da *water phase* realizada a alta temperatura (98 °C) e pressão atmosférica, o que possivelmente levou à perda de importantes voláteis odoríferos de baixo ponto de vaporização, como por exemplo: propanoato de etila, isobutirato de etila, butanoato de etila, isovalerato de metila e etila.

A despeito das essências apresentarem baixa intensidade de aroma de caju, ainda assim, explorar o perfil dos voláteis presentes nessas essências pode gerar conhecimentos úteis para adequar às condições de obtenção das mesmas e gerar essências de melhor qualidade.

A Tabela 14 apresenta os termos utilizados pelos julgadores para descreverem as notas aromáticas associadas ao aroma “estranho” presente em cada um dos extratos avaliados. Conforme pode ser visualizado, várias das notas aromáticas descritas, referem-se a aromas agradáveis, como: floral, doce, frutal, dentre outros. Os extratos 1 e 2 além de apresentarem maior intensidade de aroma de caju, apresentaram também menor intensidade de aroma estranho, os quais foram descritos como “álcool” e “solvente” (Tabela 14). Esses extratos foram também descritos pelos julgadores como possuindo aromas “doce” e

“frutal”. Por apresentar a maior intensidade de aroma característico de caju e menor intensidade de aroma estranho comparativamente aos demais extratos, o extrato 1 foi selecionado para ser explorado mais profundamente neste estudo, através de análise CG-olfatométrica.

Por sua vez, os extratos 6, 7 e 8 foram os que apresentaram as menores intensidades de aroma característico de caju, revelando maiores intensidades de aroma estranho, descrito principalmente como aroma “floral”. Os extratos 3 e 4 foram caracterizados pelos descritores “doce” e “madeira”, e o extrato 9 pelo descritor “doce”. Esses resultados indicam que, apesar dos compostos voláteis presentes nas essências não lhes terem conferido alta intensidade de aroma característico de caju, ainda assim as essências apresentaram aromas agradáveis, abrindo a possibilidade de uso das mesmas para conferir notas florais e/ou doce em alimentos e bebidas.

Tabela 14: Descritores gerados e frequência de citações (%) realizadas pela equipe sensorial para o aroma dos extratos das nove essências de caju.

(n1 = 11 julgadores, n2 = 3 repetições).

Isolado Descritores	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Doce	21	18	16	17	13	8	8	9	26
Floral	4	4	11	9	13	20	33	26	6
Frutal	13	10	11	9	9	12	12	13	12
Perfume	8	10	11	13	13	12	12	4	
Madeira	4	4	16	17	9	12		13	6
Cítrico	0	0	4	4	5				
Álcool	17	18	8	9	9	8	12		12
Solvente	13	14	4	9	5				6
Picante	4	4							
Pungente	4	4							
Campo/grama	4	4				4	8		
Figo	4	4							
Chiclete tutti-fruti	4	4							
Chá			4	4	5	4	8	4	
Menta			4	4	5				
Talco			4						6
Desinfetante/cera				4	5				
Ranço					5				6
Papelão velho					5	8		9	
Fruta estragada/deteriorada								9	12
Raiz						4	8	4	
Côco						4			6
Cachaça						4			
Biscoito wafer								4	
Baunilha								4	

4.3.2. Perfil de voláteis

A Figura 15 apresenta os cromatogramas referentes aos nove extratos gerados a partir de destilação fracionada da *water phase* de caju fornecida pela “Empresa C”.

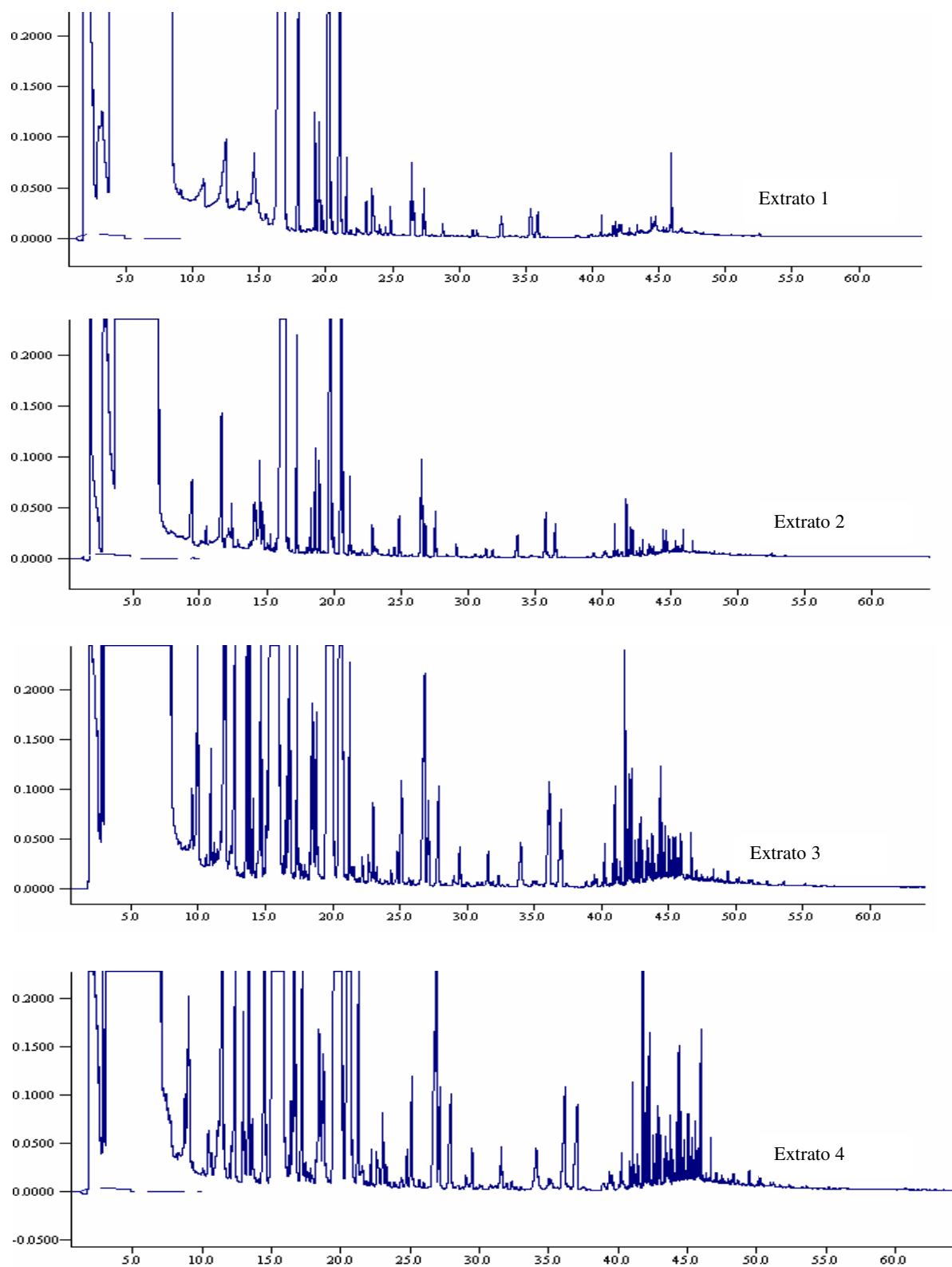


Figura 15: Cromatogramas dos extratos das nove essências de caju geradas a partir de *water phase* de caju fornecida pela “Empresa C”.

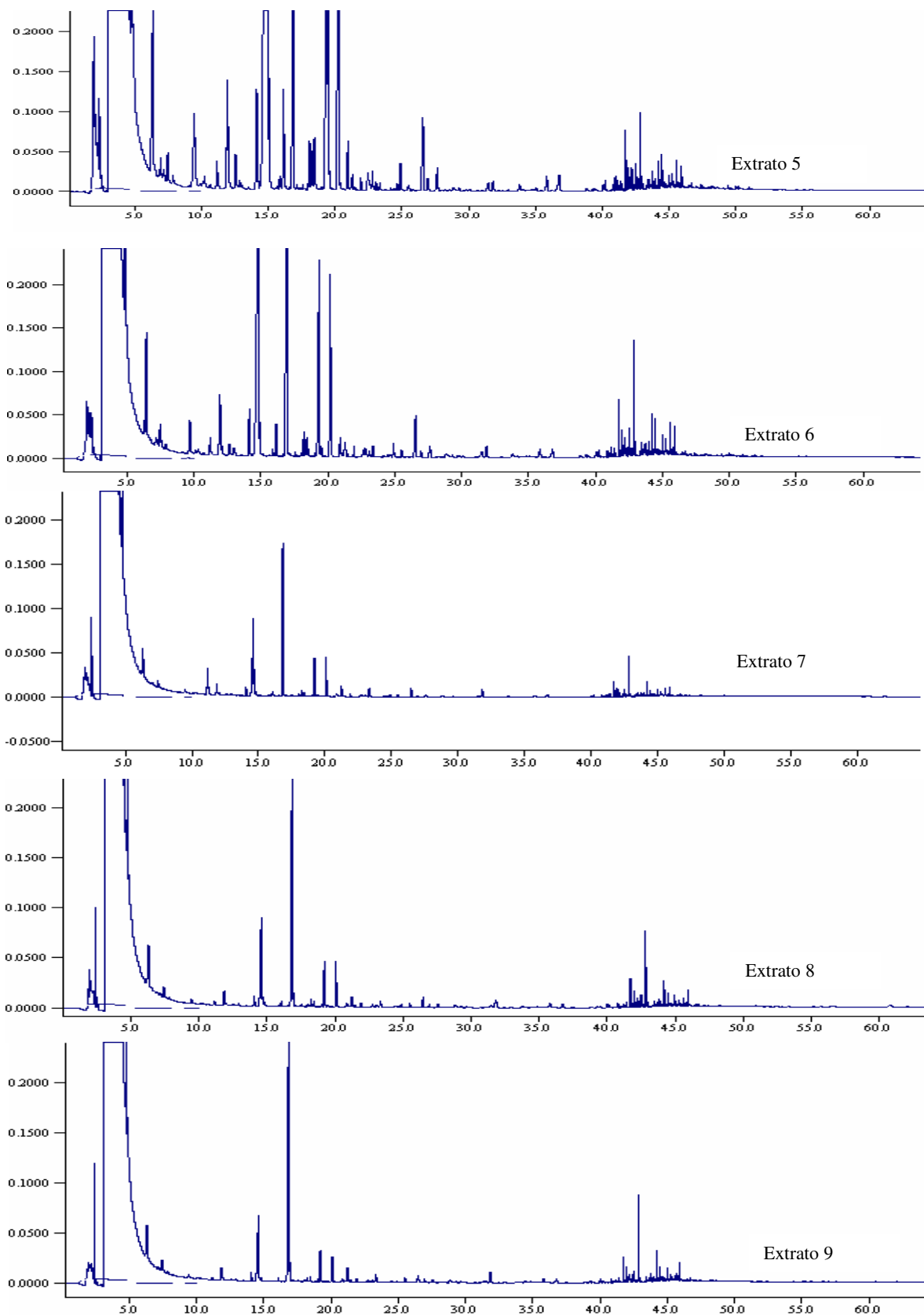


Figura 15: Cromatogramas dos extratos das nove essências de caju geradas a partir de *water phase* de caju fornecida pela “Empresa C”.

Através da comparação visual dos cromatogramas (Figura 15), pode-se observar que:

1) os cromatogramas dos extratos gerados pelas essências 1 e 2, as quais apresentaram maior intensidade de aroma de caju entre as nove essências elaboradas, são bastante similares, diferindo apenas com relação à concentração dos voláteis que eluíram entre os tempos de retenção 18 e 20 e, 40 e 46 minutos. Quando comparados com o cromatograma do extrato da *water phase* analisada no capítulo anterior (Figura 12), observa-se que os extratos das essências apresentaram um menor número de compostos que eluíram no início da corrida cromatográfica, comparativamente ao extrato da *water phase*. Nesta última, foram identificados vários ésteres com índices de Kováts entre aproximadamente 1000 a 1100 e que apresentaram importantes notas “frutais” e similares a “caju” no efluente cromatográfico; dentre eles encontravam-se: propanoato de etila, butanoato de etila, isovalerato de metila e etila. Portanto, a baixa intensidade de aroma característico de caju encontrado nos extratos das essências 1 e 2 pode ser devido a ausência nessas amostras, de compostos de alta volatilidade, como os metil e etil ésteres, que podem ter sido perdidos durante o processamento do suco e/ou das essências. Entretanto, somente a identificação por CG-EM dos compostos presentes nas essências 1 e 2, associada à análise CG-olfatométrica de seus extratos, poderá de fato identificar os voláteis responsáveis pelo aroma característico dessas duas essências, e o motivo pelo qual essas amostras apresentam um fraco aroma de caju.

2) os extratos 3 e 4, caracterizados por notas aromáticas descritas como “doce” e “madeira”, apresentaram número superior de picos comparativamente aos extratos 1 e 2, notadamente nas regiões entre 9 e 16 minutos de tempos de retenção, correspondentes aos índices de Kováts entre 1100 e 1260; e entre 40 e 47 minutos correspondentes aos índices de Kováts entre 1750 e 2450 (Figura 15). Entre os picos que diferenciam os extratos 3 e 4 dos isolados 1 e 2, possivelmente encontram-se voláteis que conferiram aos extratos 3 e 4, seus distintos aromas de “madeira”, e “doce”. Na *water phase* da “Empresa A” (Tabela 6), caracterizada no item anterior desta tese, entre os índices de Kováts 1100 e 1260, e entre 1750 e 2450, possuindo notas aromáticas descritas como madeira, eluíram os compostos 2-etil-acrilato de metila (maria-fedida, verde, doce, flor, madeira) e ácido fenil acético (amadeirado, caju passado). Por sua vez, associados a aroma doce, eluíram também na *water phase* da “Empresa A” (Tabela 6), entre os citados índices de Kováts, os compostos acetato de isoamila (esmalte, fruta, flor, doce), 2-metil-4-pentenal (verde, fruta, doce), 3-metil-1-butanol (chulé, álcool, caju passado, doce), ácido hexanóico (caju, doce) e ácido nonanóico (doce, fruta). Alguns desses compostos talvez expliquem as notas aromáticas similares a madeira e doce, peculiares aos extratos das essências 3 e 4. Entretanto, como essas duas essências não foram geradas a partir da *water phase* anteriormente pesquisada (Tabela 6), sem a identificação de seus compostos voláteis por CG-EM e análise dos mesmos por CG-olfatometria, nada se pode concluir, pois essas essências podem conter também, diferentes compostos que não estavam presentes na *water phase* anteriormente estudada.

3) os extratos 7 e 8, que segundo a equipe sensorial apresentaram moderadas intensidades de aroma estranho (não similar a caju), situadas ao redor de 4 na escala de

9cm, e descritas principalmente como “floral” pela maior parte dos julgadores, apresentaram um número bastante reduzido de picos no cromatograma (Figura 15). Entre esses picos, no entanto, possivelmente encontra(m)-se volátil (eis) de poder (es) odorífero (s) suficientemente alto(s) para dar a nota de aroma floral reportada pelos julgadores (Tabela 13) nesses extratos. Esses picos podem estar localizados aproximadamente entre os tempos de retenção de 15 a 20 minutos, correspondentes aos índices de Kováts entre 1250 e 1350, e os tempos de retenção entre 42 e 47 minutos, ou seja, índices de Kováts entre 1800 e 2500. Qualificados como possuindo aroma floral pelos julgadores que avaliaram os efluentes cromatográficos do extrato da *water phase* anteriormente estudada (Tabela 6), eluíram entre os citados índices de Kováts, os voláteis: *trans*-3-hexenoato de etila (fruta, flor), *trans*-3-hexen-1-ol (verde, fruta, perfume, flor) e ácido decanóico (flor, verde). Entretanto, somente a identificação dos compostos presentes nos extratos gerados pelas essências 7 e 8, associada à análise CG-olfatométrica dos mesmos, poderá de fato, identificar os voláteis responsáveis pelo aroma característico desses dois extratos.

4) finalmente, chama também a atenção, o extrato de número 9, o qual, a despeito de possuir um reduzido número de picos comparativamente aos demais (Figura 15), possuía uma nota de aroma doce bastante agradável, sugerindo a presença de voláteis de impacto odorífero no mesmo.

As diferenças entre os perfis cromatográficos das essências (Figura 15) certamente explicam as diferenças na qualidade de aroma observadas pelos julgadores treinados e selecionados: enquanto algumas foram descritas como possuindo aromas doces e amadeirados, outras foram descritas como “álcool”, “floral”. Conforme demonstram os

cromatogramas da Figura 12, várias essências, mesmo apresentando baixa intensidade de aroma de caju, continham muitos voláteis em concentrações suficientemente altas para dar um aroma diferenciado a cada uma delas, a despeito desse aroma não ser similar a caju fresco.

Somente a análise do perfil CG-olfatométrico, associada às análises CG-EM de todos esses extratos poderiam identificar de fato quais voláteis odoríferos eram realmente responsáveis pelas notas aromáticas distintas encontradas em cada amostra. Entretanto, restrições de tempo permitiram a análise CG-olfatométrica e CG-EM de apenas um extrato, no caso o extrato de número 1, escolhido por apresentar maior intensidade de aroma de caju (Tabela 13).

4.3.3. Voláteis de importância odorífera no extrato 1

A Figura 16 apresenta para o extrato 1, a comparação entre o seu cromatograma gerado pelo detector de ionização de chama (DIC) em cromatografia gasosa (Figura 13A), e o respectivo aromagrama consensual (Figura 13B), gerado por CG-olfatometria (Osme).

A Tabela 15 apresenta os voláteis odoríferos (CG-O) identificados por CG-EM no extrato da essência 1, a intensidade com que esses voláteis foram percebidos pelos julgadores no efluente cromatográfico, a qualidade de seus aromas, a frequência com que foram detectados no efluente, a porcentagem de área sob o pico CG-olfatométrico e, finalmente, a porcentagem da área sob o pico gerado pelo DIC. Esta última encontra-se expressa em termos de porcentagem de área relativa, eliminando-se o pico do solvente.

Como mostra a Tabela 15, foram detectados pelo DIC no extrato da essência 1, sessenta e um (61) compostos voláteis, dentre os quais, 15 foram positivamente identificados, 39 identificados através de seus espectros de massas e índices de Kováts, 2 tentativamente identificados e 5 não puderam ser identificados. O extrato da essência 1 apresentou em sua composição principalmente álcoois, os quais representaram 41% dos compostos identificados. Os terpenos (23%) foram a segunda maior classe de compostos presentes na amostra, seguidos pelos ésteres (14%), aldeídos (11%), ácidos (5%), cetonas (4%) e lactonas (2%).

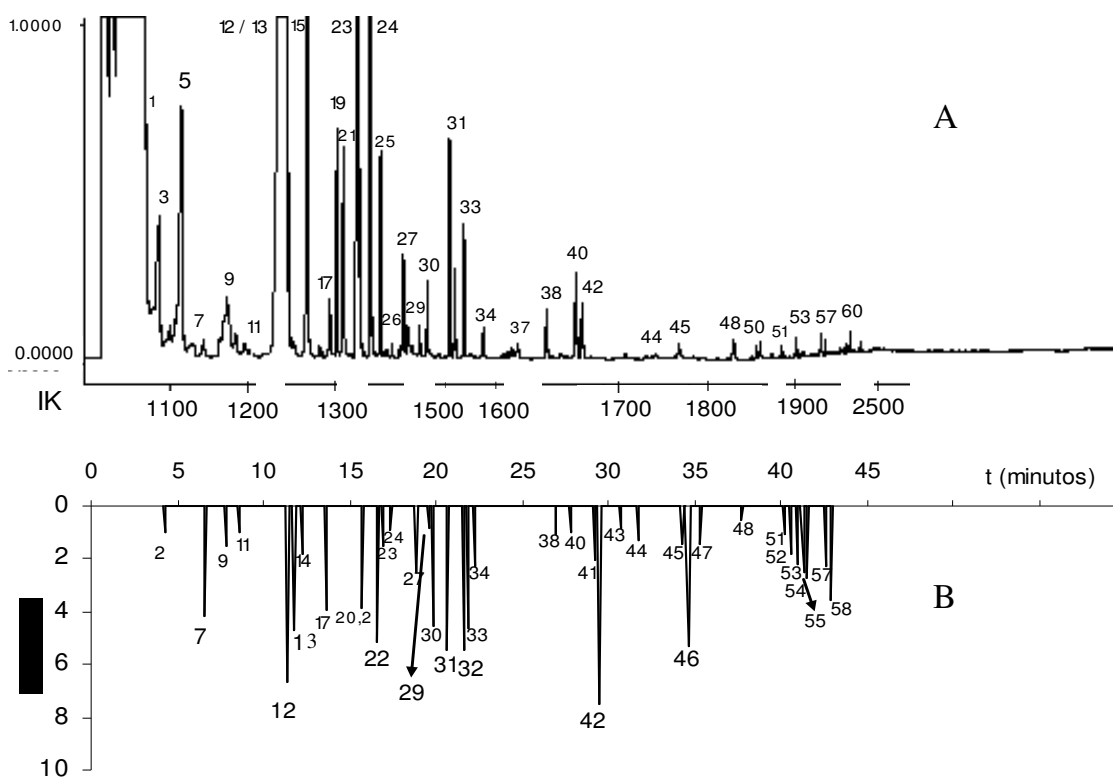


Figura 16: Cromatograma (A) e correspondente aromagrama (B) do extrato da essência 1 ($n_1= 5$ julgadores, $n_2= 3$ repetições).

Dentre os compostos majoritários no extrato da essência 1, em termos de porcentagem de área relativa no cromatograma, estavam os voláteis correspondentes aos picos de números 5, identificado como 2-metil-1-propanol, 12/13 (2-metil-1-butanol + 3-metil-1-butanol), 15 (pentanol), 19 (4-metil-1-pentanol), 20/21 (*trans*-2-penten-1ol + 3-metil-1-pentanol), 23 (hexanol), 24 (*cis*-3-hexen-1-ol), 25 (*trans*-2-hexen-1-ol), 31 (2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila) (Figura 16A).

Tabela 15: Compostos voláteis detectados pelo DIC e/ou sensorialmente no efluente cromatográfico do extrato da essência 1 (Osme), respectivos descritores, intensidades com que os aromas foram percebidos, áreas sob os picos do aromagrama e do cromatograma (n₁= 5 julgadores, n₂= 3 repetições).

Pico	IK crom ¹	IK olfat. ²	Composto ³	Freq ⁴	Descritor ⁵	Intens. ⁶	%Área osme ⁶	%Área ⁷ DIC
A	<100 0		solvente (diclorometano)		-			
1	<100 0		etanol ^{ID}		-			
2	1057	1063	NI	4	Fruta, tuti fruti, doce, azedo	0,97	1,05	nd-tr
3	1066		propanol ^{ID}		Não percebido em OSME			0,84
4	1096		hexanal ^P		Não percebido em OSME			tr-0,11
5	1121		2-metil-1-propanol ^P		Não percebido em OSME			2,97
6	1135		3-pentanol ^{ID}		Não percebido em OSME			tr
7	1138	1147	trans-2-butenolato de etila ^P	14	Caju (6), fruta (4), anis (2), doce, amêndoa	4,17	4,40	tr-0,10
8	1140		heptanal ^{ID}		Não percebido em OSME			tr
9	1179	1171	butanol ^P	5	Verde (3), capim cidró verde (2)	1,52	1,41	0,53
10	1182		1-penten-3-ol ^{ID}		Não percebido em OSME			0,43
11	1196	1185	trans-2-hexenal ^{ID}	4	Grama (2), verde, floral	0,98	0,61	0,20
12	1251	1249	2-metil-1-butanol ^{ID}	14	Caju fermentado (6), fermentado (3), maria fedida (3), ardido (2)	6,69	8,16	56,95
13	1256	1258	3-metil-1-butanol ^P	12	Caju fermentado (4), ardido (3), maria fedida (3), doce (3), fermentado (2)	4,69	5,75	
14	1264	1268	octanal ^{ID}	7	Mofo (2), verde, folha verde, cogumelo, doce, óleo amêndoa (2)	1,79	1,35	tr
15	1281		1-pentanol ^P		Não percebido em OSME			3,38
16	1291		acetato de cis-3-hexen-1-ila ^{ID}		Não percebido em OSME			tr-0,38
17	1295	1297	3-hidroxi-2-butanona ^P	13	Caramelo (3), baunilha (2), frutal (2), doce (2), manteiga, fruta azeda, bala, azedo	3,92	2,53	tr-0,41
18	1298		2-hexenoato de etila ^{ID}		Não percebido em OSME			tr
19	1326		4-metil-1-pentanol ^{ID}		Não percebido em OSME			1,78
20/21	1353	1363	trans-2-penten-1ol ^{ID} + 3-metil-1-pentanol ^{ID}	13	Caju verde (3), fruta (3), verde (3), maria fedida, bala, cidró, laranja	3,86	3,50	2,17
22	1376	1389	nonanal ^{ID}	14	Grama (6), verde (2), cidró verde (2), fruta, pêra verde, terra	5,18	4,90	tr-0,14
23	1387	1398	hexanol ^P	5	Grama (3), doce (2)	1,50	1,58	8,32

Tabela 15: (continuação) Compostos voláteis detectados pelo DIC e/ou sensorialmente no efluente cromatográfico do extrato da essência 1 (Osme), respectivos descritores, intensidades com que os aromas foram percebidos, áreas sob os picos do aromagrama e do cromatograma (n₁= 5 julgadores, n₂= 3 repetições).

Pico	IK crom 1.	IK olfat. ²	Composto ³	Freq ⁴	Descritor ⁵	Intens. ⁶	%Área osme ⁶	% Área DIC ⁷
24	1403	1412	<i>cis</i> -3-hexen-1-ol ^P	5	sal de frutas, refrescante, madeira, verde, terra seca	0,94	0,57	5,66
25	1423		<i>trans</i> -2-hexen-1-ol ^{ID}		Não percebido em OSME			2,37
26	1434		5-hexen-1-ol ^{II}		Não percebido em OSME			tr
27	1443	1455	ácido acético ^{ID}	7	Fermentado (2), cítrico (2), caju, óleo amêndoa, erva estragada	2,48	2,24	0,49
28	1450		heptanol ^{ID}		Não percebido em OSME			0,30
29	1468	1475	benzaldeído ^{ID}	5	Terra (2), caju (2), madeira, tostado	0,82	0,39	0,24
30	1481	1483	2-etil-1-hexanol ^{ID}	11	Grão cru (3), óleo amêndoa (3), flor (2), doce (2), poeira, cítrico	4,54	4,40	0,45
31	1516	1506	2-hidroxi-4-metil pentanoato de etila ^{ID}	15	Caju (4), fruta (3), anis (2), doce (2), essência de caju, frutas vermelhas, óleo de amêndoa, mentol	5,42	4,12	1,67
32	1525	1531	linalol ^P	12	Mamão (6), perfume (3), flor (2), fruta	5,47	4,69	0,48
33	1539	1538	octanol ^P	12	Perfume (3), mamão (2), caju (2), fruta (2), verde (2), flor	4,61	4,40	0,77
34	1549	1548	4-terpineol ^{ID}	6	Cidró(2), óleo (2), óleo de cidró, maria fedida	2,25	2,16	tr
35	1606		acetofenona ^{ID}		Não percebido em OSME			tr
36	1610		b-terpineol ^{ID}		Não percebido em OSME			tr-0,15
37	1614		benzoato de etila ^{ID}		Não percebido em OSME			0,10
38	1644	1649	nonanol ^{ID}	4	Doce (2), manteiga (2)	1,03	0,72	0,39
39	1659		citronelol ^P		Não percebido em OSME			nd-tr
40	1673	1664	α-terpineol ^{ID}	4	cidró, doce, menta, verde	0,99	1,02	0,63
41	1683	1687	mircenol ^{ID}	7	Hortelã (3), cítrico (2), doce (2), verde (2)	2,08	1,51	nd-0,33
42	1680	1692	carvona ^P	15	Grama (4), cidró verde (3); sauna (3), folha verde (2), verde, caju, refrescante, hortelã	7,53	8,98	0,46
43	1720	1713	NI	5	Hortelã, seco, tostado, banana	0,84	0,31	nd-tr
44	1723	1732	1-decanol ^{ID}	6	madeira, óleo de amêndoa, perfume, manteiga, maria fedida, óleo	1,30	0,70	tr-0,29

Tabela 15: (continuação) Compostos voláteis detectados pelo DIC e/ou sensorialmente no efluente cromatográfico do extrato da essência 1 (Osme), respectivos descritores, intensidades com que os aromas foram percebidos, áreas sob os picos do aromagrama e do cromatograma (n₁= 5 julgadores, n₂= 3 repetições).

Pico	IK crom ¹ .	IK olfat ²	Composto ³	Freq ⁴	Descritor ⁵	Intens ⁶	%Área osme ⁶	%Área ⁷ DIC
45	1777	1776	acetato de 2-feniletila ^{ID}	4	Gramma (2), verde, folha verde	1,46	2,02	0,13
46	1789	1781	<i>cis</i> -geraniol ^P	12	essência de caju (2), fruta (2), flor(2), perfume ardido, verde, óleo de amêndoa, doce	5,30	7,74	tr-0,10
47	1803	1793	<i>trans</i> -2-nonen-1-ol ^{ID}	5	Fruta azeda (2), amadeirado, doce banana,	1,47	0,93	0,19
48	1838	1845	<i>trans</i> -carveol ^{ID}	4	Doce (2), fruta, doce, hortelã	0,56	0,13	0,22
49	1865		p-cimen-8-ol ^{ID}		Não percebido em OSME			tr
50	1870		<i>trans</i> -geraniol ^P		Não percebido em OSME			0,11
51	1896	1898	<i>cis</i> -carveol ^{ID}	5	Caju (3), óleo amêndoa, grão	1,03	0,69	tr
52	1925	1934	3-terpinoleno ^{TI}	4	Fruta, menta, cidró, doce	1,81	1,87	tr
53	1981	1973	acetato de 3-fenil-1-propila ^{ID}	8	Cidreira (2), cidró, cândida, doce, menta, fedido, seco	2,16	1,33	tr-0,23
54	2029	2021	NI	5	Caju (2), caju passado, erva doce (2)	2,51	4,84	0,16
55	2034	2042	ácido octanóico ^{ID}	6	Flor (2), cidró (2), caju, ardido	2,69	2,43	tr-0,53
56	2046		p-cresol ^{ID}		Não percebido em OSME			nd-tr
57	2161	2172	cinamato de etila ^{ID}	6	Caju (2), manteiga (2), frutal, doce, perfume, madeira	2,31	2,26	tr
58	2216	2219	NI	11	Manteiga (3), tuti fruti (2), mamão (2), essência de caju, fruta, doce, fruta azeda	3,60	4,26	tr-0,12
59	2298		ácido decanóico ^{ID}		Não percebido em OSME			tr-0,34
60	2365		gama-dodecalactona ^{ID}		Não percebido em OSME			0,14
61	2441		NI		Não percebido em OSME			nd-tr

¹ índices de Kováts calculados a partir da corrida cromatográfica da amostra em coluna DB-Wax; ² índices de Kováts calculados com os tempos onde o pico atingiu a máxima intensidade de odor; ³ ^{ID}: composto identificado através de espectrometria de massas e índice de Kováts; ^P: composto positivamente identificado através de espectrometria de massas, IK e através de padrão puro; ^{TI}: composto tentativamente identificados através de espectrometria de massas; NI: composto não identificado; ⁴ frequência: número de vezes em que o composto foi percebido sensorialmente em 15 análises (5 julgadores x 3 repetições); ⁵ descritores utilizados pelos julgadores e entre parênteses o número de vezes que o descritor foi citado; ⁶ intensidade média obtida no aromagrama consensual (0= nenhum, 10= forte) e porcentagem de área sob pico obtido no aromagrama consensual; ⁷ porcentagem de área sob o pico do cromatograma excluindo-se o pico do solvente. Tr: composto com área <0,1.

Dos 61 voláteis detectados, trinta e seis (36) tratavam-se de compostos odoríferos que foram percebidos no efluente cromatográfico do extrato 1. Destes, 15 foram positivamente identificados, 15 identificados através de seus espectros de massas e índices de Kováts, 2 tentativamente identificados e 4 não puderam ser identificados. Dentre os compostos odoríferos identificados, 33% deles eram álcoois. Os terpenos apresentaram-se como a segunda classe química predominante entre os voláteis odoríferos, perfazendo 25% dos mesmos, seguida pelos ésteres (14%), aldeídos (11%) e ácidos (5%). Já na *water phase* analisada no item anterior desta tese (Tabela 6), cerca de 40% dos voláteis odoríferos eram ésteres, 22% álcoois, 14% ácidos, 8% aldeídos, 6% cetonas e 2% lactonas. A baixa proporção de ésteres presentes no extrato da essência 1 comparativamente à *water phase* analisada no item anterior, juntamente com a maior quantidade de álcoois e terpenos na mesma, possivelmente explicam a diferença de qualidade odorífera entre os dois materiais. Estes resultados sugerem dependência entre a intensidade de aroma de caju/notas frutais e a quantidade de ésteres presentes nas amostras analisadas: essência 1 e *water phase*, chamando a atenção para a importância dos ésteres no aroma característico de caju. De fato, na década de 80, Maciel et al (1986) já atribuíram aos ésteres, às notas aromáticas “doce” e “frutal” presentes em caju.

Pela técnica OSME, a importância odorífera de um composto presente no extrato está diretamente relacionada ao tamanho do pico odorífero gerado pelo julgador no aromagrama, ou seja, quanto maior a altura do pico e/ou a área sob o mesmo, maior é a contribuição do volátil para o aroma do produto analisado. Conforme mostra o aromagrama do extrato da essência 1 (Figura 16 B), as intensidades de aroma dos 36 picos odoríferos detectados no efluente, variaram entre 0,56 e 4,00 para os voláteis associados aos picos 2,

9, 11, 14, 17, 20/21, 23, 24, 27, 29, 34, 38, 40, 41, 43, 44, 45, 47, 48, 51, 52, 53, 54, 55, 57 e 58; e foram maiores que 4,00 para os voláteis associados aos picos 7, 12, 13, 22, 30, 31, 32, 33, 42 e 46. Assim, estes últimos foram considerados compostos de maior importância odorífera, pois os julgadores raramente utilizaram os extremos da escala de intensidade, restringindo seus julgamentos até o valor 8,0 da escala. Assim, 4,0 representa o meio da escala utilizada pelos julgadores; portanto, valores superiores a 4, indicam voláteis de maior impacto odorífero no efluente cromatográfico.

Portanto, conforme ilustram a Figura 16 B e a Tabela 15, os voláteis mais importantes para o aroma da essência 1 são aqueles associados aos picos de número 7, descrito como “caju”, “frutal” e identificado como *trans*-2-butenato de etila; ao 12 (caju fermentado, fermentado), identificado como 2-metil-1-butanol; ao 13 (ardido, caju fermentado, doce), identificado como 3-metil-1-butanol; ao 22 (grama), identificado como nonanal; ao 30 (grão cru; óleo de amêndoa), identificado como 2-etil-1-hexanol; ao 31 (caju, fruta), identificado como 2-hidroxi-4-metil pentanoato de etila; ao 32 (mamão, perfume), identificado como linalol; ao 33 (perfume, caju), identificado como octanol; ao 42 (grama, sauna), identificado como carvona e ao 46 (essência de caju, fruta) e identificado como *cis*-geraniol.

Adicionalmente, neste trabalho foram também considerados odorificamente importantes os compostos percebidos por um longo período de tempo, apresentando com isso uma grande área sob o pico do aromagrama. Foram eles: o pico de número 17 identificado como 3-hidroxi-2-butanona e descrito como “caramelo”; o 20/21 que co-eluíram e foram identificados como *trans*-2-penten-1-ol e 3-metil-1-pentanol, descritos

como "caju verde/fruta"; o pico 34, identificado como 4-terpineol e descrito como "óleo/cidrô"; o 45, identificado como acetato de 2-fenil etila e descrito como "grama"; o 55, identificado como ácido octanóico e descrito como "flor"; o 57, identificado como cinamato de etila e descrito como "caju/manteiga" e os compostos não identificados 54 e 58, descritos respectivamente como "caju/erva doce" e "manteiga/tutifruti/mamão" (Figura 13 B, Tabela 15).

Dentre os importantes voláteis odoríferos acima mencionados, aqueles que podem ser considerados de maior impacto odorífero no efluente cromatográfico por apresentarem tanto as maiores médias de intensidade, como as maiores áreas sob seus respectivos picos no aromagrama (Figura 16 B) encontram-se: carvona, pico 42 descrito como "grama/cidrô", com intensidade média de 7,53 e porcentagem de área igual a 8,98 e o 2-metil-1-butanol, pico 12, descrito como "caju fermentado/fermentado", apresentando intensidade média igual 6,69 e área de 8,16% (Tabela 15).

Revisão bibliográfica na área de química de aromas de caju (GARRUTI et al, 2006; GARRUTI et al, 2003; VALIM et al, 2003; BICALHO et al, 2000; MACIEL et al, 1986; MACLEOD e TROCONIS, 1982), não mostrou que a carvona ou o 2-metil-1-butanol, os dois mais importantes voláteis odoríferos identificados neste estudo, já tenham sido anteriormente identificados em suco, essência e/ou vinho de caju. O 2-metil-1-butanol e vários álcoois identificados no isolado 1, tais como o 2-metil-1-propanol, o pentanol, o 3-metil-1-butanol, o 4-metil-1-pentanol e o 3-metil-1-pentanol podem ser produtos da fermentação alcoólica do caju antes de seu processamento, dado que no Nordeste brasileiro,

essa matéria prima é transportada a temperatura ambiente próxima a 32 °C, muitas vezes durante horas, antes de chegar à planta de processamento.

De fato, Garruti (2001), em estudo com suco fresco e vinho de caju, detectou um aumento significativo na concentração de vários álcoois no vinho de caju comparativamente ao suco fresco. Vários destes álcoois, entre eles o pentanol, o 4-metil-1-pentanol e o 3-metil-1-pentanol não apresentaram importância odorífera nos efluentes cromatográficos nem do extrato do vinho nem do suco analisado pela citada pesquisadora. Entretanto o 2-metil-1-propanol e o 3-metil-1-butanol, foram detectados em maior concentração no extrato do vinho em comparação ao extrato do suco, sendo percebidos pelos julgadores em CG-O (técnica Osme) como possuindo maiores intensidades odoríferas no efluente do extrato do vinho e notas de aroma descritas como “fermentado/fedido”. Estes voláteis, segundo a citada autora, são provavelmente produtos formados durante a fermentação alcoólica do suco de caju, sendo formados a partir de aminoácidos contidos no mosto ou ainda hidrolisados das células de leveduras. Portanto, os resultados obtidos no presente estudo sugerem que a *water phase* utilizada para a elaboração da essência 1 apresentava um certo grau de fermentação.

Álcoois de cadeia saturada C2 a C10 foram também identificados no extrato 1, dentre eles, o butanol (pico 9), hexanol (pico 23), octanol (pico 33), nonanol (pico 38) e decanol (pico 44). Eles contribuíram com diferentes notas aromáticas percebidas no efluente cromatográfico e descritas como “verde”, “doce”, “perfume” e “frutal”.

Vários outros terpenos, além da carvona foram identificados no extrato da essência 1 do presente estudo. Alguns terpenos foram percebidos como possuindo notas aromáticas similares a “verde/grama/doce”, como o 4-terpineol, α -terpineol, mircenol, 3-terpinoleno e a carvona. Outros, como o linalol, *cis*-geraniol, *trans*-carveol, *cis*-carveol foram percebidos como possuindo diferentes notas “frutais”.

No estudo de Macleod e Troconis (1982) com essência de caju obtida por destilação-extração simultâneas de frutos provenientes da Venezuela, também foram identificados vários terpenos como: 3-careno, limoneno, α -terpineno, cariofileno, α -selineno, os quais foram descritos pelos julgadores com possuindo notas odoríferas “frutais”, “verde” e “florais”. Foram considerados como de maior importância odorífera o 3-careno e o limoneno.

Da mesma forma, Maciel et al (1986) identificaram oito terpenos em suco processado e não processado de caju. Entre eles encontravam-se: o limoneno, o γ -terpineno e o cariofileno. Estes autores realizaram CG-olfatometria, mas não relataram quais terpenos foram identificados como compostos de odor e como eles foram descritos pelos julgadores. Enfatizando que o aroma de caju é uma combinação de vários compostos pertencentes a várias classes químicas, os autores atribuíram aos ésteres, entre eles o butirato de metila e etila e isovalerato de etila, as notas aromáticas “doce” e “frutal” presentes em caju, e aos ácidos isovalérico e isobutírico as notas “pungente” e “azedo”. Os ésteres identificados como importantes odorificamente no estudo de Maciel et al (1986) e também na *water phase* analisada no item 4.1. desta tese (Tabela 6), não foram identificados no extrato da essência 1. Na mencionada *water phase* o butirato de etila, o isovalerato de etila e vários

outros ésteres como propanoato de etila, 2-metil-butanoato de etila e isovalerato de metila foram identificados como compostos odoríferos importantes, contribuindo com notas “frutais” e “caju”.

No extrato da essência 1 apenas dois ésteres contribuíram com notas aromáticas “frutais/caju” no efluente cromatográfico; foram eles o crotonato de etila e o 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila - também identificados como importantes voláteis na *water phase*. Possivelmente a grande maioria dos ésteres identificados na *water phase* analisada no item 4.1., porém ausentes na essência 1, foram perdidos, degradados ou oxidados durante o processo de destilação fracionada da essência, devido às condições empregadas: alta temperatura e pressão atmosférica. Adicionalmente, a temperatura de condensação utilizada durante o processo (-6°C) também pode não ter sido suficientemente baixa para recuperar estes compostos na essência.

A reduzida presença de ésteres no extrato da essência 1, aliada à grande proporção de álcoois e terpenos na mesma, pode explicar a diferença entre o aroma da essência 1, que apresentou baixa intensidade de “caju” e foi caracterizado por notas “doce” e “alcoólica” (Tabela 14) e a *water phase* do item 4.1, percebida como tendo maior intensidade de aroma “característico de caju”.

Revisão bibliográfica nas principais revistas científicas da área de química de aromas sugere que os monoterpenos linalol, 4-terpineol, β -terpineol, citrionelol, α -terpineol, mircenol, carvona, *cis*-geraniol, *trans*-carveol, *p*-cimen-8-ol, *trans*-geraniol, *cis*-carveol, 3-terpinoleno, identificados no presente estudo, não foram anteriormente identificados quer

em suco quer em essência de caju. No entanto, vários deles, como linalol, carvona, α -terpineol, *trans*-geraniol e 4-terpineol, já foram identificados em diferentes frutas e essências aquosas como kiwi (JORDÁN et al, 2002), maracujá (CIAMPONE, 2007; JORDÁN, GOODNER e SHAW, 2002), goiaba (JORDÁN et al, 2003), abacaxi (UMANO et al, 1992), laranja (ALMEIDA, 2006; BAZEMORE et al, 1999) e mamão (ORTEGA e PINO, 1997).

Os monoterpenos identificados no extrato da essência 1, dentre eles a carvona, provavelmente estavam presentes no pseudofruto do caju envolvidos em ligações glicosídicas, que foram posteriormente quebradas através de reações químicas, enzimáticas ou devido ao tratamento térmico associado à pasteurização/concentração do suco; liberando assim os compostos voláteis no suco e na *water phase* que gerou posteriormente a essência analisada. Todos os terpenos identificados no extrato da essência 1 foram associados pelos julgadores da equipe CG-olfatométrica a notas aromáticas agradáveis como “frutal”, atribuída principalmente aos compostos linalol e *cis*-geraniol, e “verde”, atribuída à carvona, 4-terpineol e mircenol. Contrariamente à essência 1, na *water phase* avaliada no item 4.1. nenhum terpeno foi identificado. Assim, uma vez mais, os resultados gerados pelo presente estudo sugerem que a diferença entre o aroma percebido no extrato da *water phase* (“fruta/caju”) e no extrato da essência 1 (“doce/alcoólico”) pode ser explicada pela diferente composição das amostras, sendo a essência 1 rica em álcoois e terpenos e a *water phase* rica em ésteres.

Os julgadores foram bastante consensuais com relação aos descritores utilizados para cada odor percebido. O descritor “caju” foi muito utilizado pelos julgadores, sobretudo

para o composto *trans*-2-butenato de etila (crotonato de etila) e para o 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila. O composto *trans*-2-butenato de etila também foi identificado tanto em suco fresco de caju quanto em suco processado (GARRUTI et al, 2003; BICALHO et al, 2000; MACIEL et al, 1986). Para Garruti et al (2003) o volátil apresentou grande impacto odorífero no efluente cromatográfico do suco fresco, contribuindo com notas aromáticas descritas como “fruta”, “caju” e “doce”. O 2-hidroxi-4-metil -pentanoato de etila também foi identificado em suco fresco analisado por Garruti et al (2003), porém não apresentou impacto odorífero no efluente da amostra analisada, possivelmente por estar presente em menor concentração que na essência 1 analisada nesta pesquisa. No estudo de Bicalho et al (2000) o 2-hidroxi-4-metil pentanoato de etila foi detectado em alta concentração no suco, entretanto estes autores não acessaram o efluente cromatográfico através de CG-olfatometria.

Revisão bibliográfica minuciosa nas principais revistas científicas da área de química de aromas sugere que vinte e oito compostos foram identificados no extrato da essência 1, sem terem sido anteriormente identificados em caju e/ou essência de caju. Foram eles: 1-penten-3-ol, *trans*-2-penten-1-ol, heptanol, 2-etil-1-hexanol, 3-pentanol, propanol, heptanal, 2-metil-1-butanol, acetato de *cis*-3-hexen-1-ila, *trans*-2-hexen-1-ol, 5-hexen-1-ol, linalol, 4-terpineol, β -terpineol, citrionelol, α -terpineol, mircenol, carvona, 1-decanol, *cis*-geraniol, *trans*-2-nonen-1-ol, *trans*-carveol, *p*-cimen-8-ol, *trans*-geraniol, *cis*-carveol, 3-terpinoleno, acetato de 3-fenil-1-propila, *p*-cresol. Dentre estes compostos os cinco primeiros citados foram detectados também na *water phase* estudada no item 4.1. Vários destes compostos já foram identificados em diversas frutas e essências como por exemplo: α -terpineol identificado em kiwi (JORDÁN et al, 2002), abacaxi (UMANO et al,

1992), mamão (ORTEGA e PINO, 1997), laranja (ALMEIDA, 2006) e maracujá (CIAMPONE, 2007); linalol identificado em laranja (ALMEIDA, 2006; BAZEMORE et al, 1999), kiwi (JORDÁN et al, 2002), maracujá (CIAMPONE, 2007; JORDÁN, GOODNER e SHAW, 2002), abacaxi (UMANO et al, 1992), goiaba (JORDÁN et al, 2003), jenipapo (ALVES, 2004) e mamão (ORTEGA e PINO, 1997); carvona identificado em laranja (ALMEIDA, 2006; BAZEMORE et al, 1999) e kiwi (JORDÁN et al, 2002); geraniol identificado em kiwi (JORDÁN et al, 2002), laranja (ALMEIDA, 2006), maracujá (CIAMPONE, 2007; JORDÁN, GOODNER e SHAW, 2002) e mamão (ORTEGA e PINO, 1997); *trans*-2-hexen-1-ol, 4-terpineol e 2-etil-1-hexanol identificados em mamão (ORTEGA e PINO, 1997).

Dentre os compostos acima mencionados, apresentaram impacto odorífero na essência avaliada: 2-metil-1-butanol, *trans*-2-penten-1-ol, 2-etil-1-hexanol, linalol, 4-terpineol, α -terpineol, mircenol, carvona, 1-decanol, *cis*-geraniol, *trans*-2-nonen-1-ol, *trans*-carveol, *cis*-carveol, 3-terpinolene, acetato de 3-fenil-1-propila. Os compostos: 2-metil-1-butanol, *trans*-2-penten-1-ol, *trans*-2-nonen-1-ol e acetato de 3-fenil-1-propila são possíveis produtos de fermentação do caju. O *trans*-2-penten-1-ol co-eluiu com o 3-metil-1-pentanol, sendo percebidos como possuindo notas “frutais/verde”. O acetato de 3-fenil-1-propila foi descrito com notas agradáveis como “cidreira” e “menta”. Já o 2-metil-1-butanol e o *trans*-2-nonen-1-ol apresentaram notas de “caju fermentado” oferecendo impacto negativo na essência devendo ser eliminados através da destilação fracionada.

Dos 36 voláteis odoríferos identificados no extrato da essência 1, apenas 4 contribuíram com aromas desagradáveis, descritos principalmente como “fermentado”.

Foram eles: 2-metil-butanol, 3-metil-butanol, ácido acético e *trans*-2-nonen-1-ol. Todos estes voláteis são prováveis produtos de fermentação do caju (GARRUTI, 2001; RODRIGUEZ-AMAYA, 2004).

O presente estudo sugere que a baixa intensidade de aroma característico de caju identificada na essência 1 pela equipe de julgadores treinados pode ser parcialmente atribuída à baixa qualidade da *water phase* que gerou a essência 1, a qual possuía vários possíveis produtos da fermentação do caju, como 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol e ácido acético, percebidos no efluente cromatográfico como “caju fermentado”, “ardido”, “fermentado”. Estes compostos poderiam ter sido retirados durante a destilação fracionada que gerou a essência 1, mas obviamente, isso não ocorreu. Adicionalmente, a destilação fracionada da *water phase* da “Empresa C”, realizada a alta temperatura e pressão atmosférica, pode ter levado a perda, degradação ou oxidação de voláteis odoríferos importantes para o aroma de caju, como os ésteres butanoato de etila, isovalerato de metila e etila, 2-metil-butanoato de etila, compostos que foram identificados na *water phase* de caju como importantes voláteis associados a notas aromáticas de “caju” e “frutal”. A temperatura de condensação utilizada durante o processo de destilação (-6°C) também pode não ter sido suficientemente baixa para recuperar estes compostos na essência. Ainda assim, a grande maioria dos voláteis identificados no extrato da essência 1 possuem notas aromáticas agradáveis descritas como “fruta/doce” e diferentes notas “verdes”, confirmando a viabilidade de se utilizar *water phases*, mesmo de baixa qualidade, para a geração de essências naturais GRAS.

4.3.3.1. Desempenho e consenso dos julgadores da equipe CG-olfatométrica

A Figura 17 apresenta os aromagramas médios gerados por cada um dos cinco julgadores que avaliaram o efluente cromatográfico do extrato da essência 1. Cada aromagrama representa a média do indivíduo em três repetições de análise sensorial do efluente. Em cada aromagrama, encontram-se presentes apenas picos que foram relatados em pelo menos duas das três repetições realizadas pelo indivíduo.

Conforme pode ser observado, de um modo geral, os julgadores apresentaram adequado consenso entre si, reportando a presença de odores em tempos de eluição praticamente idênticos. No entanto, claramente, alguns julgadores, detectaram a presença de mais compostos/odores que outros no efluente cromatográfico.

Conforme pode ser observado na Figura 17, os julgadores 1 e 3 detectaram uma menor quantidade de picos odoríferos: 20 e 23 picos respectivamente. O julgador 1 detectou um maior número de picos nos primeiros 20 minutos da separação cromatográfica e o julgador 3 após 40 minutos de análise. Os julgadores 2 e 4 apresentaram desempenhos similares, detectando respectivamente 29 e 31 picos odoríferos, a maioria deles correspondentes aos mesmos tempos de eluição. O julgador 5 foi o que detectou a maior quantidade de picos, totalizando 40.

A despeito da variação entre os julgadores com relação ao número de picos reportados no efluente cromatográfico do extrato 1, nota-se um grande consenso entre eles/elas de que há uma maior concentração de voláteis odoríferos entre 10 e 20 minutos da

separação cromatográfica e entre 40 e 45 minutos, existindo também compostos importantes reportados por todos os julgadores, que eluíram ao redor dos 30 minutos.

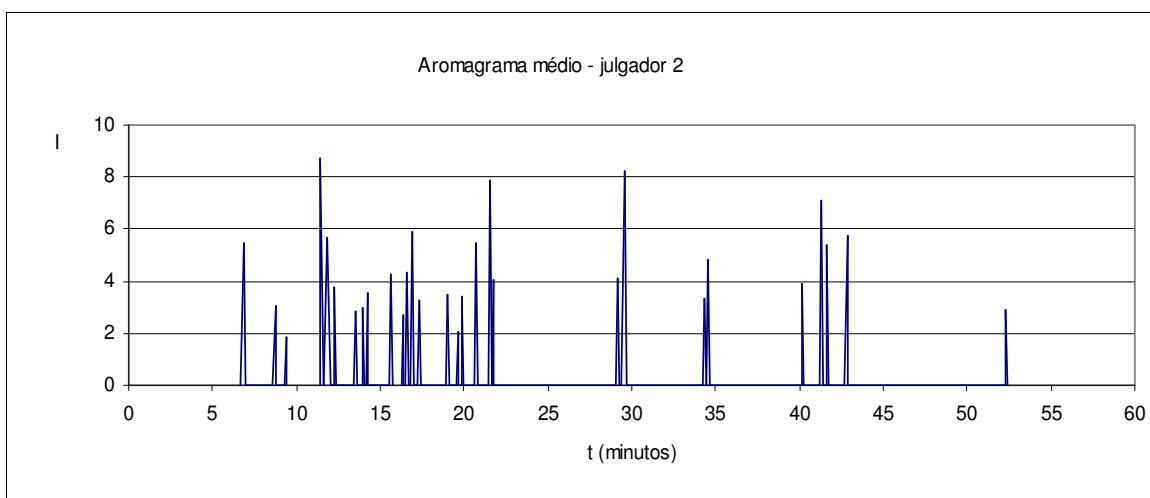
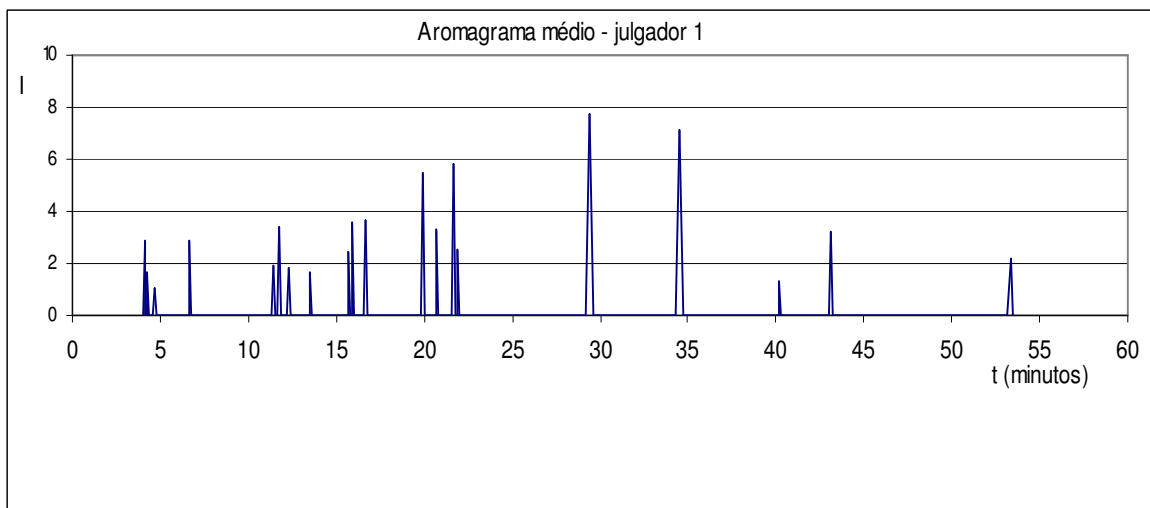


Figura 17: Aromagramas individuais médios gerados pelos julgadores da equipe CG- olfatométrica para o extrato da essência 1 (n= 3 repetições).

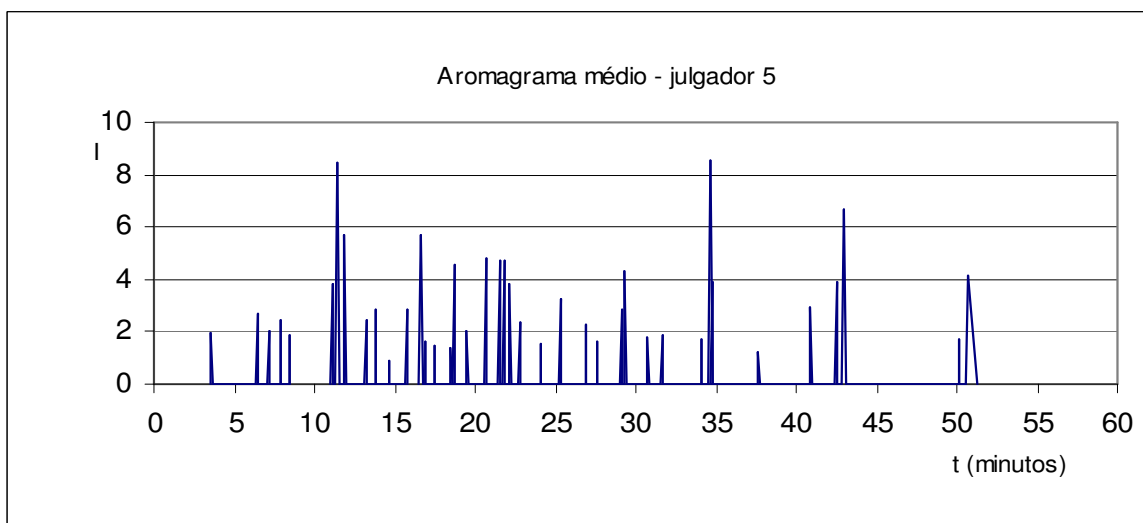
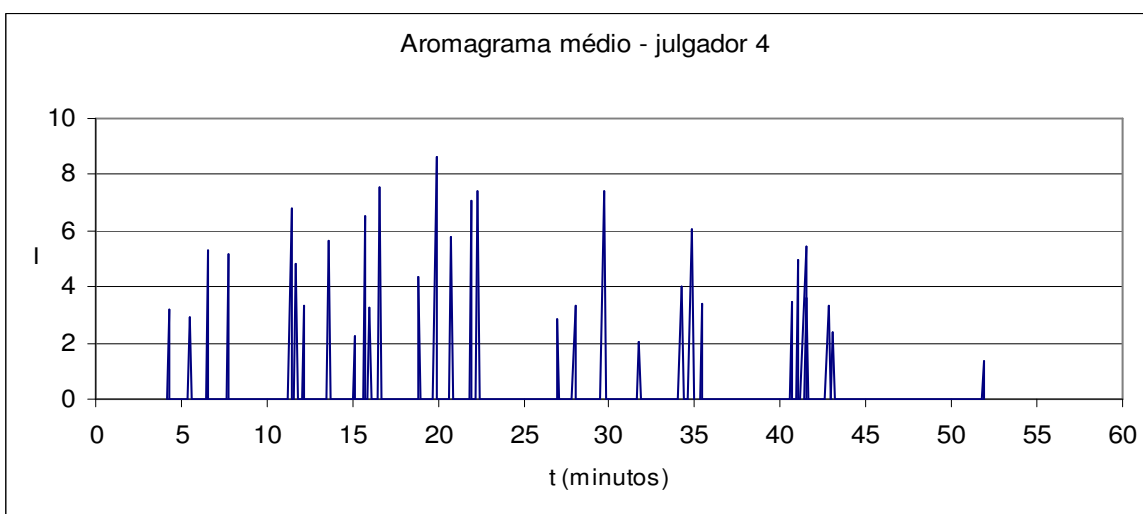
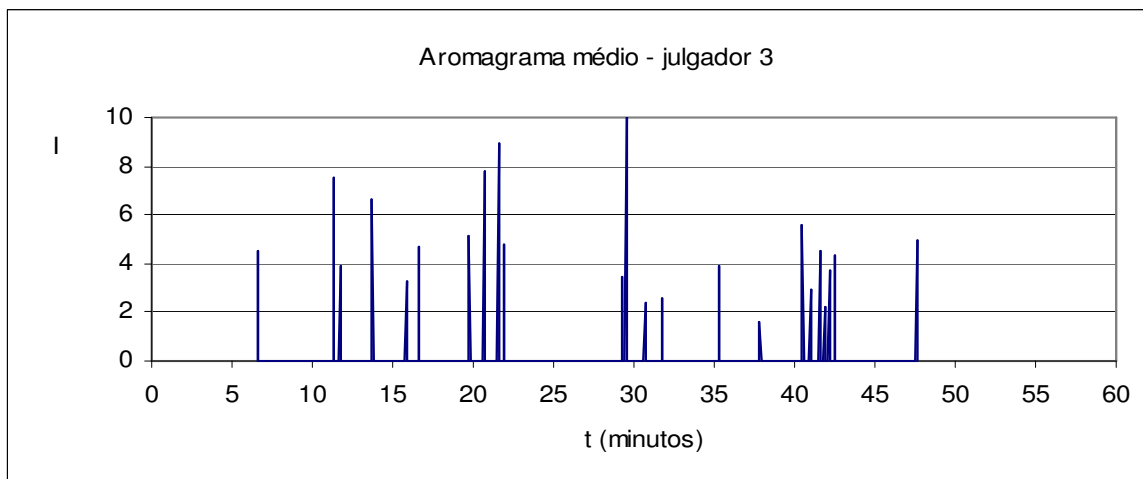


Figura 17: continuação. Aromagramas individuais médios gerados pelos julgadores da equipe CG-olfatometrica para o extrato da essência 1 (n= 3 repetições).

A Tabela 16, que apresenta as intensidades máximas com que cada pico odorífero foi percebido por cada julgador, bem como os respectivos desvios-padrão, indica que todos os cinco julgadores apresentaram boa reprodutibilidade em seus julgamentos, gerando, para a maioria dos picos odoríferos, desvios-padrão, que variaram entre 0,5 e 1,5, em escala de 10 pontos.

Esses resultados são semelhantes aos de outras pesquisas que utilizaram a técnica Osme para avaliar a intensidade odorífera de compostos voláteis presentes em efluentes cromatográficos. Garcia (2000) em estudo com óleo essencial de laranja, encontrou desvios entre 0,5 e 1,5 em escala de 9 pontos, para a maioria dos picos odoríferos detectados pelos julgadores. Da mesma forma, Alves (2004) utilizando escala de 9 pontos encontrou desvios entre 0,5 e 1,5 para os picos de odor presentes em efluente cromatográfico de extrato de jenipapo, e desvios entre 0,5 e 2,5 para picos odoríferos presentes em extrato de murici.

A Tabela 16 relaciona também, em valor decrescente de importância odorífera para cada julgador, os compostos voláteis percebidos no efluente cromatográfico do extrato correspondente à essência 1. A ordenação dos mesmos foi realizada em função das médias de intensidades atribuídas ao pico odorífero por cada julgador. Conforme pode ser observado, houve divergência entre os julgadores com relação à ordenação dos compostos em função de seus impactos odoríferos no efluente cromatográfico. Ainda assim, é possível verificar um grande consenso com relação à alta importância odorífera da carvona, descrita como “grama/sauna/folha”, e que foi percebida pelos julgadores 1, 2, 3 e 4 como um dos

três compostos de maior intensidade no efluente cromatográfico do extrato 1, e pelo julgador 5 como sendo o décimo em importância odorífera.

Aplicando-se o teste de estatístico de ordenação (NEWELL e MAC FARLANE, 1987) nos doze voláteis que obtiveram as maiores intensidades no aromagrama consensual (Figura 16), de fato, a carvona foi percebida pelos julgadores, como tendo maior importância odorífera, diferindo a 5% de significância do crotonoato de etila (caju, fruta), octanol (perfume, fruta), 3-hidroxi-2-butanona (caramelo, doce), *trans*-2-penten-1-ol + 3-metil-1-pentanol (caju verde, fruta). A carvona só não apresentou diferença significativa dos seguintes compostos: linalol (mamão, perfume), nonanal (grama, verde), *cis*-geraniol (essência de caju, fruta), 2-metil-1-butanol (caju fermentado, fermentado), 3-metil-1-butanol (caju fermentado, ardido), 2-etil-1-hexanol (grão cru, óleo de amêndoa) e 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila (caju, fruta) os quais, como ela, representam os voláteis de maior impacto odorífero no efluente cromatográfico da essência 1. A Tabela com os totais de ordenação dos doze compostos voláteis encontra-se no Anexo 5.

O nonanal, percebido pelos julgadores 1, 3, 4 e 5 como um dos cinco compostos de maior impacto odorífero, contribuindo para a presença de notas odoríferas descritas como “verde/grama” e “fruta” na amostra, foi identificado por Macleod & Troconis (1982) em essência de caju como composto de importância odorífera, contribuindo, segundo os autores, para as notas “florais” da essência. Em suco de caju, Garruti et al (2003) atribuíram ao nonanal, contribuição para notas aromáticas descritas como “doce/perfume/óleo de amêndoa/plástico” reportadas no produto.

O 3-metil-1-butanol, percebido como um volátil de alta importância odorífera na *water phase* analisada anteriormente nesta pesquisa, foi também identificado como importante volátil odorífero em suco fresco de caju analisado por Garruti et al (2003), que também atribuíram ao composto notas de aroma desagradáveis, dentre elas “caju fermentado”.

Os compostos 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila e o octanol, que foram considerados de grande importância odorífera no extrato da essência 1, também foram identificados na pesquisa conduzida por Garruti et al (2003); entretanto, estes compostos não apresentaram odor, possivelmente por estarem presentes em concentração inferior aos seus limiares de detecção (*threshold*). Na *water phase* analisada no presente estudo (Tabela 6), tanto o 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila como o octanol também foram percebidos pelos julgadores como compostos de impacto odorífero no efluente cromatográfico.

De um modo geral, a Tabela 16 mostra que apesar de divergências entre os julgadores com relação à ordenação dos voláteis que tiveram maior impacto no efluente cromatográfico, os compostos que apresentaram as maiores intensidades médias de odor no aromagrama consensual da equipe (Tabela 15) foram, de fato, os mais importantes para a maioria dos julgadores de OSME. Relaciona-se a seguir, os compostos que, por terem sido percebidos por pelo menos três julgadores como um dos doze compostos de maior impacto odorífero, e terem também apresentado maiores intensidades médias (acima de 4,0 na escala de 10 pontos) de acordo com o aromagrama consensual, foram considerados como os voláteis de maior impacto no extrato da essência 1:

i) 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila (pico 31 do aromagrama consensual mostrado na Figura 16), crotonato de etila (pico 7) e *cis*-geraniol (pico 46), os quais contribuíram com notas de “caju”; ii) carvona (pico 42) e nonanal (pico 22), os quais contribuíram com notas “verde”; iii) linalol (pico 32), octanol (pico 33) e 2-etil-1-hexanol (pico 30) que contribuíram com notas “frutais” e “doce”; iv) e finalmente o 2-metil-1-butanol (pico 12) e o 3-metil-1-butanol (pico 13), responsáveis por odores desagradáveis descritos como “caju fermentado” e “fermentado”.

Tabela 16: Compostos voláteis ordenados de forma decrescente em importância odorífera para cada julgador, suas respectivas intensidades e desvios-padrão.

Julgador 1	Julgador 2	Julgador 3	Julgador 4	Julgador 5
carvona (7,71 ± 0,30)	2-metil-1-butanol (8,70 ± 0,63)	carvona (9,98 ± 0,02)	2-etil-1-hexanol (8,62 ± 0,65)	<i>cis</i> -geraniol (8,57 ± 1,22)
<i>cis</i> -geraniol (7,12 ± 1,03)	carvona (8,25 ± 0,42)	linalol (8,98 ± 0,82)	nonanal (7,52 ± 2,16)	2-metil-1-butanol (8,50 ± 2,30)
linalol (5,79 ± 1,89)	linalol (7,86 ± 2,24)	2-hidroxi-4-metil- pentanoato de etila (7,79 ± 1,53)	carvona (7,41 ± 1,05)	pico 58 NI (6,68 ± 0,58)
2-etil-1-hexanol (5,51 ± 1,08)	acetato de hidroxiamila (7,12 ± 1,06)	nonanal (7,72 ± 1,20)	4-terpineol (7,41 ± 0,47)	3-metil-1-butanol (5,69 ± 2,07)
nonanal (3,66 ± 0,49)	hexanol (5,88 ± 1,50)	2-metil-1-butanol (7,51 ± 0,37)	octanol (7,05 ± 0,74)	nonanal (5,68 ± 0,90)
IK 1366 (3,56 ± 0,73)	pico 58 NI (5,72 ± 1,48)	3-hidroxi-2-butanona (6,68 ± 1,96)	2-metil-1-butanol (6,83 ± 1,05)	2-hidroxi-4-metil- pentanoato de etila (4,76 ± 0,58)
3-metil-1-butanol (3,38 ± 1,50)	3-metil-1-butanol (5,64 ± 1,15)	3-terpinoleno (5,58 ± 0,35)	<i>trans</i> -2-penten-1-ol + 3- metil-1-pentanol (6,54 ± 1,02)	linalol (4,72 ± 0,78)
2-hidroxi-4-metil- pentanoato de etila (3,33 ± 0,60)	2-hidroxi-4-metil- pentanoato de etila (5,44 ± 1,77)	2-etil-1-hexanol (5,15 ± 2,24)	<i>cis</i> -geraniol (6,03 ± 2,45)	octanol (4,71 ± 1,51)
pico 58 NI 3,23 (± 0,66)	crotonoato de etila (5,43 ± 1,56)	IK 2655 (4,92 ± 0,47)	2-hidroxi-4-metil- pentanoato de etila (5,79 ± 0,7)	ácido acético (4,56 ± 1,92)
crotonoato de etila (2,88 ± 1,67)	ácido octanóico (5,38 ± 0,73)	octanol (4,77 ± 0,65)	3-hidroxi-2-butanona (5,66 ± 2,21)	carvona 4,28 (± 1,34)
IK 1050 (2,84 ± 1,00)	<i>cis</i> -geraniol (4,79 ± 1,41)	crotonoato de etila (4,55 ± 0,23)	acetato de hidroxiamila (5,44 ± 0,48)	IK >2700 (4,11 ± 0,06)
octanol (2,52 ± 1,08)	nonanal (4,33 ± 0,94)	ácido octanóico (4,49 ± 1,62)	crotonoato de etila (5,32 ± 2,00)	IK 1783 (3,91 ± 3,42)
<i>trans</i> -2-penten-1-ol + 3-metil- 1-pentanol (2,45 ± 1,58)	<i>trans</i> -2-penten-1-ol + 3- metil-1-pentanol (4,22 ± 1,32)	cinamato de etila (4,31 ± 2,14)	butanol (5,15 ± 1,68)	cinamato de etila (3,88 ± 0,98)
IK>2700 (2,17 ± 0,35)	mircenol (4,11 ± 0,27)	<i>trans</i> -2-nonen-1-ol (3,94 ± 1,27)	acetato de 3-fenil-1-propila (4,95 ± 1,09)	IK 1241 (3,85 ± 1,04)

Tabela 16: (continuação). Compostos voláteis ordenados de forma decrescente em importância odorífera para cada julgador, suas respectivas intensidades e desvios-padrão.

Julgador 1	Julgador 2	Julgador 3	Julgador 4	Julgador 5
2-metil-1-butanol (1,94 ± 0,16)	octanol (4,03 ± 1,08)	3- metil-1-butanol (3,87 ± 0,87)	3- metil-1-butanol (4,86 ± 0,05)	4-terpineol (3,84 ± 1,52)
octanal (1,84 ± 0,74)	cis-carveol (3,87 ± 0,50)	IK 2109 (3,71 ± 0,97)	ácido acético (4,36 ± 0,11)	benzoato de etila (3,28 ± 1,58)
pico 2 NI (1,69 ± 0,72)	octanal (3,77 ± 0,63)	mircenol (3,49 ± 0,26)	acetato de 2-fenil- etila (3,99± 2,01)	acetato de 3-fenil-1-propila (2,91 ± 0,42)
3-hidroxi-2-butanona (1,64 ± 0,73)	IK 1317 (3,54 ± 0,26)	<i>trans</i> -2-penten-1-ol + 3- metil-1-pentanol (3,27± 0,58)	ácido octanóico (3,59 ± 3,03)	<i>trans</i> -2-penten-1-ol + 3- metil-1-pentanol (2,84 ± 1,80)
cis-carveol (1,27 ± 1,03)	ácido acético (3,49 ± 3,09)	acetato de 3-fenil-1-propila (2,95 ± 0,49)	3-terpinoleno (3,48 ± 0,30)	3-hidroxi-2-butanona (2,82 ± 1,06)
hexanal (1,00 ± 0,63)	2-etil-1-hexanol (3,41 ± 1,98)	1-decanol (2,56 ± 0,12)	<i>trans</i> -2-nonen-1-ol (3,42± 1,27)	mircenol (2,81 ± 0,61)
	acetato de 2-fenil- etila (3,31 ± 1,08)	pico 43 NI (2,41± 0,27)	α -terpineol (3,34 ± 2,92)	crotonato de etila (2,70 ± 2,02)
	<i>cis</i> -3-hexen-1-ol (3,24 ± 1,10)	IK 2072 (2,20 ± 0,92)	cinamato de etila (3,33 ± 2,96)	butanol (2,44 ± 1,93)
	<i>trans</i> -2-hexenal (3,02 ± 0,45)	<i>trans</i> -carveol (1,58 ± 2,02)	octanal (3,32 ± 0,99)	acetato de cis-3-hexenol (2,42 ± 2,20)
	IK 1309 (2,96 ± 1,63)		IK 1358 (3,27 ± 2,21)	IK 1563 (2,33 ± 2,02)
	IK >2700 (2,92 ± 0,09)		pico 2 NI 3,18 ± 2,32)	nonanol (2,31 ± 0,77)
	3-hidroxi-2-butanona (2,83 ± 0,69)		IK 1122 (2,95 ± 2,00)	benzaldeído (2,05 ± 0,54)
	IK 1377 (2,70 ± 2,43)		nonanol (2,85 ± 2,59)	IK 1158 (1,99 ± 2,06)
	benzaldeído (2,04 ± 1,86)		pico 58 NI (2,35 ± 0,25)	IK 1008 (1,97 ± 1,79)
	IK 1211 (1,88 ± 0,41)		IK 1342 (2,26 ± 0,14)	<i>trans</i> -2-hexenal (1,89 ± 0,05)
			1-decanol (2,07 ± 0,02)	1-decanol (1,86 ± 0,32)
			IK >2700 (1,35 ± 0,39)	pico 43 NI (1,78 ± 0,02)

Tabela 16: (continuação). Compostos voláteis ordenados de forma decrescente em importância odorífera para cada julgador, suas respectivas intensidades e desvios-padrão.

Julgador 1	Julgador 2	Julgador 3	Julgador 4	Julgador 5
				IK >2700 (1,73 ± 1,98)
				IK 1772 (1,70 ± 1,52)
				hexanol (1,64 ± 1,14)
				α -terpineol (1,62 ± 0,12)
				acetofenona (1,56 ± 1,80)
				cis-3-hexen-1-ol (1,45 ± 0,07)
				IK 1445 (1,38 ± 1,53)
				<i>trans</i> -carveol 1,20 (± 0,22)
				4-metil-1-pentanol (0,92 ± 0,83)

Compostos em negrito foram percebidos por apenas um julgador e portanto não fazem parte do aromagrama consensual. Os IK foram calculados com base nos tempos médios onde a intensidade percebida foi máxima.

Com o objetivo de analisar o consenso dos julgadores com relação aos tempos de eluição que eles/elas reportaram para cada odor no efluente cromatográfico, a Tabela 17 apresenta para cada pico odorífero, o tempo médio inicial e final com que o pico de odor foi reportado, respectiva intensidade máxima e área, mostrando os respectivos desvios-padrão. A análise dos desvios-padrão permite acessar o grau de consenso entre os julgadores com relação aos tempos de detecção dos compostos.

Os resultados mostrados na Tabela 17 comprovam a boa repetibilidade dos julgadores com relação aos tempos inicial e final de detecção dos odores no efluente cromatográfico do extrato da essência 1, e ao tempo em que odor atingiu sua intensidade máxima no efluente cromatográfico, dado os baixos valores dos desvios-padrão calculados para os citados parâmetros.

Adicionalmente, os julgadores mostraram-se bastante reprodutíveis em seus julgamentos individuais, sendo capazes de detectar o mesmo aroma em tempos muito próximos nas três repetições, reportando intensidades máximas similares, assim como as descrições dos aromas percebidos. A Figura 18 ilustra o desempenho de um dos julgadores, o qual foi muito similar aos demais.

Tabela 17: Médias e desvios-padrão gerados pela equipe sensorial com relação ao tempo inicial, tempo final, tempo de máxima intensidade, intensidade máxima e área sob os picos de odor dos voláteis odoríferos detectados no extrato da essência 1 de caju. (n1=5 julgadores; n2= 3 repetições)

Pico ¹	t inicial ²		t máx ²		t final ²		Intensidade máx ³		Área ³	
	min	desvio p	min	desvio p	min	desvio p	desvio p		desvio p	
2	4,17	0,05	4,26	0,01	4,35	0,02	0,97	1,05	8,29	14,21
7	6,52	0,13	6,61	0,16	6,69	0,21	4,17	1,31	34,74	25,31
9	7,72	0,14	7,81	0,08	7,84	0,13	1,52	1,92	11,12	21,53
11	8,49	0,16	8,57	0,21	8,61	0,23	0,98	0,80	4,84	10,65
12	11,28	0,08	11,41	0,05	11,49	0,09	6,69	2,76	64,45	44,63
13	11,66	0,10	11,78	0,09	11,88	0,12	4,69	1,04	45,41	26,43
14	12,18	0,09	12,25	0,08	12,30	0,11	1,79	1,01	10,67	8,81
17	13,59	0,17	13,66	0,13	13,72	0,10	3,92	2,14	20,01	15,24
20/21	15,66	0,09	15,74	0,06	15,79	0,06	3,86	1,64	27,60	21,79
22	16,52	0,06	16,63	0,04	16,70	0,05	5,18	1,50	38,71	25,33
23	16,82	0,08	16,92	0,02	16,95	0,05	1,50	3,00	12,47	39,98
24	17,34	0,12	17,39	0,08	17,43	0,04	0,94	1,26	4,53	13,17
27	18,77	0,13	18,85	0,15	18,96	0,22	2,48	0,57	17,71	8,49
29	19,51	0,06	19,56	0,09	19,59	0,10	0,82	0,01	3,05	5,57
30	19,78	0,05	19,86	0,06	19,93	0,10	4,54	2,17	34,75	42,04
31	20,61	0,05	20,69	0,04	20,76	0,05	5,42	1,62	32,53	12,41
32	21,49	0,05	21,60	0,05	21,66	0,09	5,47	1,93	37,03	16,16
33	21,76	0,10	21,86	0,10	21,90	0,10	4,61	1,63	34,73	28,12
34	22,15	0,04	22,24	0,11	22,31	0,12	2,25	2,52	17,02	36,46
38	26,90	0,03	26,97	0,06	27,01	0,08	1,03	0,38	5,71	8,83
40	27,72	0,15	27,81	0,23	27,86	0,26	0,99	1,21	8,13	23,13
41	29,09	0,10	29,19	0,06	29,22	0,06	2,08	0,65	11,91	13,58
42	29,34	0,10	29,49	0,14	29,57	0,11	7,53	2,07	70,91	34,35
43	30,67	0,02	30,70	0,03	30,74	0,05	0,84	0,45	2,46	0,32
44	31,66	0,05	31,72	0,05	31,77	0,07	1,30	0,36	5,52	3,06
45	34,13	0,11	34,31	0,08	34,38	0,04	1,46	0,48	16,02	15,18
46	34,47	0,12	34,64	0,13	34,78	0,15	5,30	1,61	61,08	28,95
47	35,27	0,01	35,34	0,04	35,39	0,07	1,47	0,37	7,36	8,20
48	37,74	0,14	37,77	0,14	37,84	0,22	0,56	0,27	1,00	1,01
51	40,12	0,01	40,19	0,01	40,25	0,00	1,03	1,84	5,43	10,46
52	40,50	0,06	40,61	0,13	40,64	0,09	1,81	1,49	14,76	15,15
53	40,89	0,06	40,95	0,07	41,01	0,07	2,16	1,17	10,52	11,67
54	41,15	0,02	41,39	0,10	41,45	0,10	2,51	1,19	38,20	40,18
55	41,49	0,10	41,57	0,08	41,67	0,08	2,69	0,89	19,18	19,30
57	42,48	0,07	42,60	0,17	42,67	0,22	2,31	0,49	17,87	21,80
58	42,87	0,13	42,97	0,12	43,10	0,12	3,60	2,04	33,63	24,87

¹ picos detectados por pelo menos dois julgadores em pelo menos duas repetições; ²ti: tempo (minutos) em que o julgador começou a perceber o odor no efluente cromatografico; tf: tempo (minutos) em que o julgador deixou de perceber o odor; timax: tempo (minutos) em que o odor atingiu a maior intensidade; ³ para calcular as médias de intensidade e área de cada pico atribuiu-se valor zero para os julgadores que não reportaram o pico.

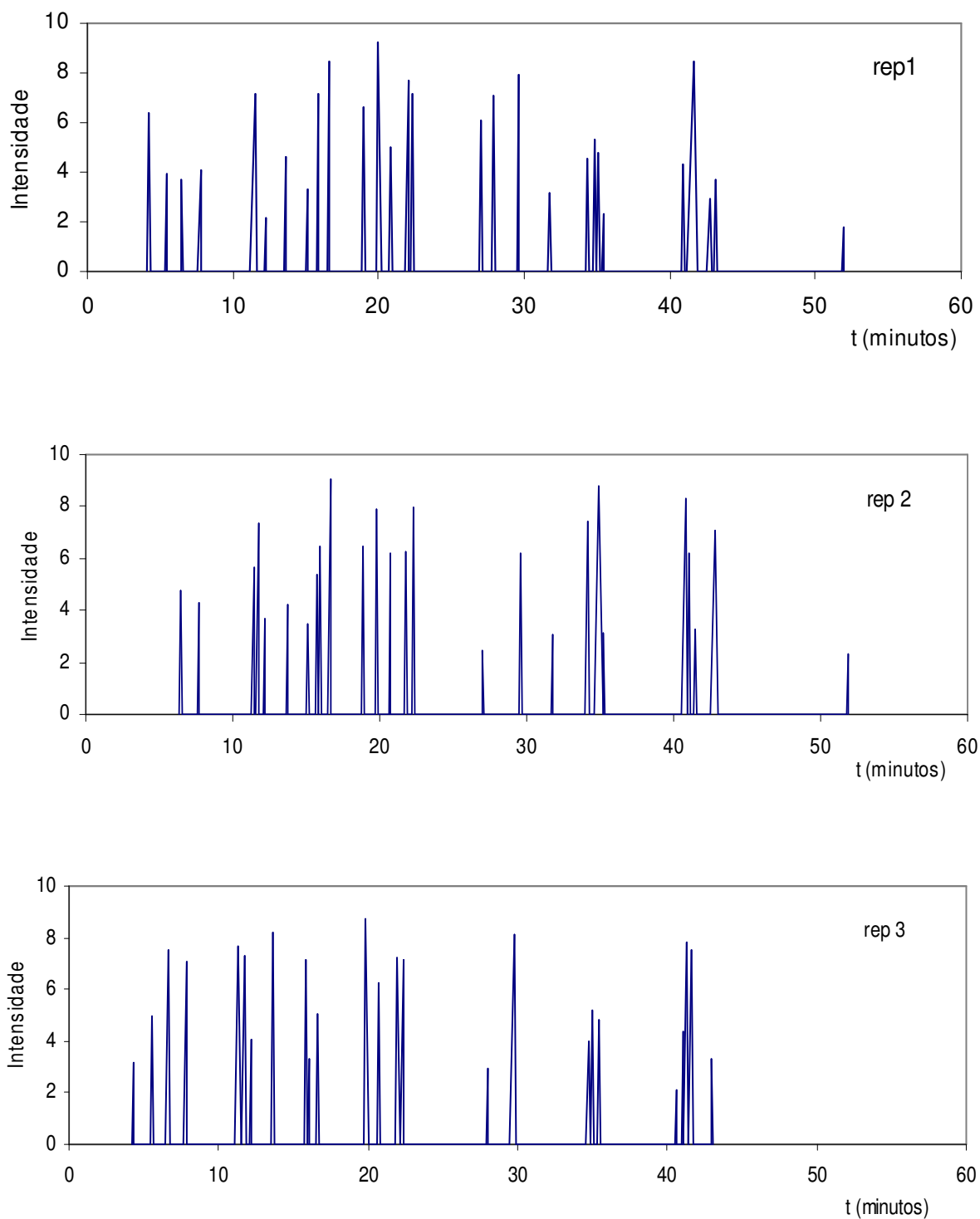


Figura 18: Aromagramas gerados por um único julgador da equipe CG-olfatométrica, em cada uma das três repetições da análise do extrato 1.

5. CONCLUSÕES

De um modo geral, os resultados referentes à *water phase* gerada através de recuperador de aromas, indicaram que ela apresentou moderada intensidade de aroma característico de caju, e um grande número de voláteis odoríferos descritos pela equipe CG-olfatométrica como possuindo notas agradáveis como “caju”, “fruta”, “doce” e “verde”. Foram detectados no extrato desta *water phase* setenta e seis (76) compostos voláteis dos quais 19 foram positivamente identificados e 45 foram identificados através de seus espectros de massas e índices de Kováts. Foram compostos majoritários o 3-metil-1-butanol, com 24% da área relativa do cromatograma (excluindo-se o pico do solvente), o 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila (13,97%), os ácidos 3-metil-butanóico e ácido 2-metil-butanóico (apresentando juntos uma área de 11,63%) e 3-hidroxi-2-butanona (7,08%).

Dentre os voláteis detectados na *water phase* acima mencionada, cinquenta e dois (52) tratavam-se de voláteis odoríferos. A classe química predominante entre eles foi à de ésteres, que representaram 38% do total de voláteis odoríferos presentes, seguida pelos álcoois (23%) e ácidos (15%).

Vários compostos foram percebidos e descritos pelos julgadores como tendo notas de “caju”, quais sejam: 2,3-butanediona, 2,3-pentanediona, isobutirato de etila, isovalerato de etila, heptanol, *trans*-2-butenato de etila, 2-metil-butanoato de etila, 2-hidroxi-hexanoato de etila, decanoato de etila, ácido hexanóico, *gamma*-dodecalactona.

Dos 52 voláteis odoríferos, apenas 7 compostos apresentaram aromas desagradáveis, quais sejam: 2,3-butanediona (descrito como “plástico/fermentado”), 3-metil-1-butanol (chulé/caju passado), ácido acético (abacaxi cozido/remédio), um composto não identificado de índice de Kováts 1513 (plástico/madeira), acetofenona (queijo/cera), ácido isovalérico e ácido 2-metil butanóico (vômito/chulé).

Foram considerados como voláteis de maior importância odorífera na amostra por apresentarem médias de intensidade no efluente cromatográfico acima de 4,0 na escala de 10 pontos, os seguintes voláteis, citados em ordem decrescente de valores de intensidade média: ácido 3-metil-butanóico e ácido 2-metil-butanóico (descritos como “vômito”, “chulé”), ácido acético (abacaxi cozido, remédio), acetofenona (queijo, cera), 2-hidroxi-hexanoato de etila (caju), 2-metil-4-pentenal (verde, fruta), heptanol (caju, fruta), *trans*-3-hexen-1-ol (verde, fruta), 3-metil-1-butanol (chulé, álcool isoamílico), *trans*-2-butenato de etila (fruta, caju), 2-metil-butanato de etila (fruta, caju), octanol (perfume, flor) *trans*-2-hexenal (maria fedida, verde), *cis*-3-hexen-1-ol (grama, doce), 2-etil-1-hexanol (verde, erva), isovalerato de etila (caju), 2-etil-acrilato de metila (maria fedida, verde) e, octanoato de etila (grão, terra molhada).

Da mesma forma que outros estudos, a presente pesquisa verificou que o aroma característico de caju depende de uma série de compostos, mas principalmente dos ésteres, os quais conferem notas aromáticas de “fruta”, “caju”, “floral” e dos álcoois, que contribuem com notas “verde/grama”, “doce”.

Finalmente, a *water phase* estudada, através de processamento adequado, tem grande potencial para gerar essências naturais de caju de alto poder odorífero e qualidade sensorial.

Quanto ao condensado aquoso, obtido pela simples condensação da água evaporada durante a concentração do suco de caju, este apresentou baixa intensidade de aroma característico de caju, sendo caracterizado principalmente por possuir notas de “fruta passada” e “queijo”. Neste material foram detectados 33 compostos voláteis, dos quais 10 foram positivamente identificados e 17 identificados através de seus índices de Kováts e espectros de massas. Cerca de 39% dos voláteis presentes no condensado foram álcoois, 29% ácidos, 23% ésteres, 6% cetonas e 3% lactonas. Os ácidos butanóico e 2-metil-butanóico foram os compostos majoritários em termos de porcentagem relativa de área no cromatograma (excluindo-se o pico do solvente), apresentando juntos uma área relativa de 6%. A alta presença de ácidos e o modesto conteúdo de ésteres, comparativamente à *water phase* avaliada, possivelmente explicam a baixa intensidade de aroma característico de caju e a presença de notas aromáticas descritas como “fruta passada” e “queijo” neste condensado aquoso.

Apesar de possuir baixa intensidade de aroma de caju, o condensado aquoso aqui estudado, possuía vários voláteis geralmente associados ao aroma de caju, como os ésteres isovalerato de etila, 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila, 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de metila e 3-hidroxi-3-metil-butanoato de etila, que contribuem com aromas “frutais” e “caju”. Assim, mesmo esse material, que no momento tem sido utilizado por empresas de

suco caju para alimentar trocadores de calor, caldeiras, etc, pode ser utilizado para gerar essências naturais, representando mais um subproduto da empresa e elevando seus lucros.

Finalmente, com relação às essências GRAS elaboradas na presente pesquisa, aquelas correspondentes às primeiras frações destiladas da *water phase* foram as que apresentaram maior intensidade de aroma característico de caju, sugerindo que os compostos de maior volatilidade são os mais importantes para o aroma característico de caju. Entretanto, todas as essências elaboradas, apresentaram baixa intensidade de aroma característico de caju, possivelmente porque a destilação foi conduzida à alta temperatura e pressão atmosférica. Adicionalmente, a qualidade da *water phase* empregada como matéria-prima na elaboração dessas essências, ou seja, sua composição de voláteis pode ter também contribuído para a baixa intensidade de aroma de caju presente nas mesmas.

O extrato da essência 1, que apresentou a maior intensidade de aroma característico de caju apresentou também notas aromáticas moderadas, descritas como “álcool”, “doce” e “fruta”. Foram detectados nesse extrato, sessenta e um (61) compostos voláteis tendo sido 15 positivamente identificados e 39 identificados através de seus índices de Kováts e espectros de massas. Os seguintes compostos mostraram-se majoritários em termos de área relativa no cromatograma: 2-metil-1-propanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, pentanol, 4-metil-1-pentanol, hexanol, *cis*-3-hexen-1-ol, *trans*-2-hexen-1-ol e 2-hidroxi-4-metil -pentanoato de etila.

Trinta e seis voláteis apresentaram importância odorífera nos efluentes cromatográficos do extrato da essência analisada, dos quais trinta e dois foram

identificados. Destes 33% eram álcoois, 23% terpenos, 14% ésteres, 11% aldeídos. A grande quantidade de álcoois contidos na amostra pode ter contribuído com o caráter alcoólico percebido na mesma. Já os ésteres e terpenos possivelmente conferiram à amostra diferentes notas “frutais” e “doce”.

Os voláteis de maior impacto odorífero no extrato da essência analisada, ou seja, aqueles que apresentaram média de intensidade de aroma no efluente cromatográfico acima de 4 na escala de 10 pontos foram: 2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila e crotonoato de etila, que apresentaram notas descritas como “caju”; *cis*-geraniol, linalol, e octanol, que apresentaram notas “frutais” e “mamão/perfume”; 2-etil-1-hexanol (grão cru/óleo de amêndoa); carvona e nonanal que apresentaram notas de “grama/verde”; e, 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol, responsáveis por odores descritos como “caju fermentado/fermentado”.

Dentre os voláteis odoríferos identificados na mencionada essência, vários possivelmente eram produtos da fermentação do pseudofruto, e deveriam ter sido retirados da mesma durante a destilação fracionada da *water phase*, dentre eles estão principalmente o 2-metil-1-butanol (descrito como caju fermentado), 3-metil-1-butanol (caju fermentado, ardido) e ácido acético (fermentado).

O alto caráter “doce/alcoólico” reportado nesta essência pela equipe sensorial, em detrimento do aroma característico de caju, pode ser atribuído à grande proporção de álcoois e terpenos presentes na mesma, em detrimento dos ésteres, que normalmente são responsáveis por notas de aromas “frutais” em essências. Dentre outros fatores, a baixa

proporção de ésteres nesta essência, pode ser atribuída à perda, degradação ou oxidação dos mesmos durante o processo de destilação fracionada da *essência*, realizada a alta temperatura e pressão atmosférica. A temperatura de condensação utilizada durante o processo de destilação (-6°C) também pode não ter sido suficientemente baixa para recuperar estes compostos na essência.

De um modo geral, os resultados da presente pesquisa revelam que ainda que empresas brasileiras estejam gerando *water phase* com potencial para elaboração de essências naturais de caju, o processo de destilação fracionada dessas *water phases* precisa ser otimizado. Pesquisas adicionais explorando condições de destilação a menores temperaturas e pressões são cruciais para a adequada transformação das *water phases* nacionais em essências GRAS de alta qualidade sensorial.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

ABECitrus, Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos. Disponível em: <<http://www.abecitrus.com.br/>>. Acesso em: 15 mar. 2007.

ABBOTT, N.; ETIEVANT, P.; ISSANCHOU, S.; LANGLOIS, D. Critical evaluation of two commonly used techniques for the treatment of data from extract dilution sniffing analysis. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**; v. 41, p.1698-1703; 1993.

ACREE, T.E.; BARNARD, J.; CUNNINGHAM, D.G. A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. **Food Chemistry**; v.14, p.273-286; 1984.

ACREE, T.E. Sensible principles and techniques. In: T.E.Acree & R.Teranishi (Eds). **Flavor Science**. American Chemical Society, Washington, DC, 1993.

ACREE, T.E.; ARN, H. Flavornet – **Gas chromatography-olfactometry (CGO) of natural products**. New York State Agricultural Experiment Station. Cornell (EUA): Cornell University. Disponível em : <<http://www.nysaes.cornell.edu/flavornet>>. Acesso em: 18 out. 2006.

ALMEIDA, S.B. **Efeito de diferentes aromas cítricos sobre a qualidade e estabilidade sensoriais de suco de laranja pronto para beber**. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos - Depto de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 189p. 2006.

ALVES, G.L. **Compostos voláteis importantes para o aroma de jenipapo (*Genipa americana* L.) e murici (*Byrsonima crassifolia* L. Rich)**. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos - Depto de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 136p. 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM**: Sp. Tech. Publ. N.758. Guidelines for the selection and training of sensory panel members. Philadelphia, EUA; 1981, 35p.

* De acordo com as normas da ABNT (NBR 606023/2002)

ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). Resolução RDC 259, de 20 de setembro de 2002. Regulamento técnico sobre rotulagem de alimentos embalados. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 23 de setembro de 2002. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/e-legis>>. Acesso em : 20 mar. 2007.

ARARIPE, F. Tecnologia para ampliar exportação de castanha e LCC. Secretaria da ciência e tecnologia do estado do Ceará (SECITECE), 2004. Disponível em: <<http://www.sct.ce.gov.br/noticia.asp?IdNews=166>>. Acesso em: 10 abr. 2007.

AZNAR, M.; LÓPEZ, R.; CACHO, J.F.; FERREIRA, V. Identification and quantification of impact odorants of aged red wines from Rioja. GC-Olfactometry, quantitative GC-MS, and odor evaluation of HPLC fractions. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**; v. 49, p.2924-2929; 2001.

BAZEMORE, R.; GOODNER, K.; ROUSEFF, R. Volatiles from unpasteurized and excessively heated orange juice analyzed with solid phase microextraction and GC-olfactometry. **Journal of Food Science**. v.64, n.5, p. 800-803, 1999.

BETTINI, M. F.M. **Estudos de aroma através de métodos sensoriais, cromatográficos e espectroscópicos**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos, SP – Brasil, 277p. 1995.

BEZMAN, Y.; ROUSEFF, R.L.; NAIM, M. 2- Methyl-3-furanthiol and methional are possible off-flavors in stored orange juice: aroma-similarity, NIF/SNIF GC-O, and GC analyses. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**; v. 49, p.5425-5432; 2001.

BICALHO, B.; PEREIRA, A.S.; AQUINO NETO, F.R.; PINTO, A.C.; REZENDE, C. M. Application of high-temperature gas chromatography-mass spectrometry to the investigation of glycosidically bound components related to cashew apple (*Anacardium occidentale* L, Var, *nanum*) volatiles. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 48, p.1167-1174; 2000.

BLANK, I. Gas chromatography-olfactometry in food aroma analysis. In: R. Marsili (Ed). **Techniques for Analyzing Food Aroma**. Dekker:New York; 1996.

BRAND, G.; MILLOT, J.L. Sex differences in human olfaction: between evidence and enigma. **The Quarterly Journal of Experimental Psychology**. v. 54 (3), p.259-270, 2001.

BOULANGER, R.; CROUZET, J. Free and bound flavour components of Amazonian fruits: cupuaçu volatile compounds. **Flavour and Fragrance Journal**, v.15, p. 251-257; 2000.

BOULANGER, R.; CROUZET, J. Identification of the aroma components of acerola (*Malpighia glabra* L.): free and bound flavour compounds. **Food Chemistry**, v.74, p. 209-216; 2001.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D.W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. **Techossometrics**; v.2, n.4, p.455-475; 1960.

CIAMPONE, S. **Perfil de voláteis em water phase de maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa* Degener) e avaliação de seu potencial para a produção de essência natural**. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos - Depto de Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual de Campinas. 117p. 2007.

CUNNINGHAM, D.G.; ACREE, T.E.; BARNARD, J.; BUTTS, R.M.; BRAELL, P.A. Charm analysis of apple volatiles. **Food Chemistry**; v.19, p.137-147; 1986.

DAMÁSIO, M.H.; COSTELL, E. Análisis sensorial descriptivo: generación de descriptores y selección de catadores. **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, v.31, n.2, p.165-178; 1991.

DA SILVA, M.A.A.P. **Flavor properties and stability of a corn-based snack: aroma profiles by gás chromatography (GC), GC-olfatometry, mass spectrometry, and descriptive sensory analysis**. Ph.D. Thesis. Oregon State University, Covallis, OR, 157p. 1992.

DA SILVA, M.A.A.P.; ELDER, V.M.R.; LEDERER, C.I.; MACDANIEL, M.R. Flavor properties and stability of a corn-based snack: relating sensory, gas chromatography and mass spectrometry data. Ed. Charalambous, A. In: **Shelf life studies of foods and beverages**. Elsevier, New York, p.707-738; 1993.

DA SILVA, M.A.A.P.; LUNDAHL, D.S.; MCDANIEL, M.R. The capability and psychophysics of OSME: a new GC-olfactometry technique. In: H. Maarse and D.G. van der Heij (Eds.). **Trends in Flavor Research**. Elsevier Science B.V. p. 191-209; 1994.

DA SILVA, M.A.A.P.; SAMPAIO, K.L.; BERTOLINI, A.C. CG-olfatometria (CGO): uma revisão. IN: **Aroma e Sabor de Alimentos: temas atuais**. FRANCO, M.R.B. (Ed.). Cap 2. p.29-46. Livraria Varela. São Paulo, 2004.

DE MOURA, D. **Castanha de caju: proposta de preço mínimo safra 2006/2007**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/precos_minimos/>. Acesso em: 10 abr. 2007.

EMBRAPA, 2004. Disponível em: <<http://www.cnpat.embrapa.br/users/vitor/cajucultura>>. Acesso em: 28 jun. 2004.

ETTRE, L.S. The Kováts retention index system. **Analytical Chemistry**, v.36, p.31-41; 1964.

FAVERET FILHO, P.; LIMA, E.T.; DE PAULA, S.R.L. Exportações de sucos e polpas. **Informe Setorial**, BNDES. Rio de Janeiro. p.1-5; dez. 2000.

FISHER, N.; HAMMERSCHIMIDT, E.; BRUNKE, E.J. A contribution to the analysis of the flavor of cupuaçu fruit (*Theobroma grandiflorum*). **Fruit Processing**, v.3, p.61-65; 1995.

FRANCO, M.R.B.; JANZANTTI, N.S. Aroma of tropical fruits. **Flavour and Fragrance Journal**, v.20, p.358-371, 2005.

GARCIA, L.V.; BETTINI, M.F.M.; WAKELING, I.; DA SILVA, M.A.A.P. Metodologia de superfície de resposta vs mapa de preferência interno para avaliação do efeito da adição de frações de óleo essencial sobre a aceitação de suco de laranja concentrado. IN: **Aroma e Sabor de Alimentos: temas atuais**. FRANCO, M.R.B. (Ed.). Cap 9. p.127-142. Livraria Varela. São Paulo, 2004.

GARCIA, L.V. **Efeito do óleo essencial de laranja no aroma e sabor do suco concentrado congelado: a contribuição do consumidor**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos - Depto Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 158p. 2000.

GARRUTI, D.S. **Composição de voláteis e qualidade de aroma do vinho de caju**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos - Depto de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 218p. 2001.

GARRUTI, D.S.; FRANCO, M.R.B.; DA SILVA, M.A.A.P.; JANZANTTI, N.S.; ALVES, G.A. Evaluation of volatile flavour compounds from cashew apple (*Anacardium occidentale* L) juice by Gas chromatography/olfactometry technique. **Journal of Science and Food Agriculture**, v.83, p. 1455-1462; 2003.

GOLDSTEIN, E.B. **Sensation and Perception**. 3^a ed. Belmont: Wadsworth Publishing Company, 1989, 598p.

GROSCH, W. Determination of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis (AEDA) and calculation of odour activity values (AOVs). **Flavor Fragrance Journal**; v.9, p.147-158; 1994.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). **Banco de Dados Agregados**. Fonte: produção agrícola municipal (PAM, 2004). Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric>>. Acesso em: 18 nov. 2006.

IBRAF (INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTAS). **Estatísticas**. Disponível em: <<http://www.ibraf.org.br>>. Acesso em: 12 mar. 2007.

IDSTEIN, H.; SCHREIER, P. Volatile constituents from papaya fruit (*Carica papaya* L. var. Solo). **Lebensm. Wiss. Technol**, v.18, p.164-169; 1985.

JENNINGS, W.G.; SHIBAMOTO, T. **Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography**. San Francisco Academic Press, 472p, 1985.

JORDÁN, M.J.; SHAW, P.E.; GOODNER, K.L. Volatile components in aqueous essence and fresh fruit of *Cucumis melo* cv. Athena (Muskmelon) by GC-MS and GC-O. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**; v.49, p.5929-5933; 2001.

JORDÁN, M.J.; MARGARÍA, C.A.; SHAW, P.E.; GOODNER, K.L. Aroma active components in aqueous kiwi fruit essence and kiwi fruit puree by GC-MS and multidimensional GC/GC-O. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 50, p.5386-5390; 2002a.

JORDÁN, M.J.; GOODNER, K.L.; SHAW, P.E. Characterization of the aromatic profile in aqueous essence and fruit juice of yellow passion fruit (*Passiflora edulis* Sims F. *Flavicarpa degner*) by Gc-MS and GC/O. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 50, p.1523-1528; 2002b.

JORDÁN, M.J.; MARGARÍA, C.A.; SHAW, P.E.; GOODNER, K.L. Volatile components and aroma active compounds in aqueous essence and fresh pink guava fruit puree (*Psidium guajava* L.) by GC-MS and multidimensional GC/GC-O. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, p.1421-1426; 2003.

LEITE, R.S.S.; BLISKA, F.M.M.; GARCIA, A.E.B. Aspectos econômicos da produção e mercado. In: TEIXEIRA, C.G. **Maracujá: cultura, matéria-prima, processamento e aspectos econômicos**, 2ed. Ver e Ampl. Campinas. 1994. p.197-262.

LE GUEN, S.; PROST, C.; DEMAIMAY, M. Critical comparison of three olfactometric methods for the identification of the most potent odorants in cooked mussels (*Mytilus edulis*). **Journal of Agriculture and Food Chemistry**; v.48, p.1307-1314; 2000.

LINSEN, J.P.H.; JANSSENS, G.M.; ROOZEN, J.P.; POSTHUMUS, M.A. Combined gas chromatography and sniffing port analysis of volatile compounds of mineral water packed in polyethylene laminated packages. **Food Chemistry**. v. 46, p.367-371; 1993.

LIPNIZKI, F.; OLSSON, J.; TRÄGARDH, G. Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Simulation and performance. **Journal of Food Engineering**, v.54, p.183-195, 2002.

MAARSE, H. Introduction. In: H. Maarse (Ed). Volatile compounds in food and beverages. **Food Science and Technology Series 44**. Marcel Dekker, New York, p.1-39; 1991.

MACIEL, M.I.; HANSEN, T.J.; ALDINGER, S.B.; LABOWS, J.N. Flavor chemistry of cashew apple juice. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.34, p.923-927; 1986.

MACLEOD, A.J.; TROCONIS, N.G. Volatile flavour components of cashew apple (*Anacardium occidentale*), **Phytochemistry**, v.21, n.10, p.2527-2530; 1982.

MAIA, G.A. Production and processing of tropical fruit juices from Brazil. **Proceedings of the 23rd IFU Symposium**, Havana, Cuba. International Federation of Fruit Juice Producers; Paris, p.128-139; 2000.

MATTHEWS, R.F.; BRADDOCK, R.J. Recovery and applications of essential oils from oranges. **Food Technology**; v.41, n.1, p.57-61; 1987.

MCDANIEL, M.R.; MIRANDA-LOPEZ, B.T.; WATSON, M.; LIBBEY, L.M. Pinot Noir aroma: a sensory/gás chromatographic approach. In: **Flavors and off-flavors**. Charalambous, G.Ed.; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1990, pp. 23-36.

MEDINA, J.C.; BLEINROTH, E.W.; BERNHARDT, L.W.; HASHIZUME, T.; RENESTO, O.V.; VIEIRA, L.F. **Caju – da cultura ao processamento e comercialização**. Série Frutas Tropicais 4. Governo do Estado de São Paulo; Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 1978.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G.V.; CARR, B.T. Consumer tests and in-house panel acceptance tests. In: **Sensory Evaluation Techniques**. CRC Press., Inc. Boca Raton, Florida. Cap.9, p.143-162; 1987.

MENDES, L.C.; MENEZES, H.C.; DA SILVA, M.A.A.P. Optimization of the roasting of robusta coffee (*C. Canephora conillon*) using acceptability tests and RSM. **Food Quality and Preference**; v.12, p.153-162; 2001.

MIRANDA-LOPEZ, R.; LIBBEY, L.M.; WATSON, B.T.; MACDANIEL, M.R. Odor analysis of Pinot Noir wines from grapes of different maturities by gas chromatography-olfatometry technique (Osme). **Journal Food Science**, v.57, n.4, p.985-993; 1992.

MOSHONAS, M.G.; SHAW, P.E. Flavor and compositional comparison of orange essences and essence oils produced in the United States and in Brazil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.38, n.3, p. 799-801; 1990.

NEWELL, G.J.; MAC FARLANE, J.D. Expanded tables for multiple comparison procedures in the analysis of ranked data. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 6, p. 1.721, 1987.

OLIVEIRA, A.L.; SILVA, S.S.; DA SILVA, M.A.A.P. Sensory and yield response surface analysis of supercritical CO₂ extracted aromatic oil from roasted coffee. **Journal of Food Science and Technology**, v.38, n.1, p.38-42; 2001.

ORTEGA, A.; PINO, J.A. Los constituyentes volatiles de las frutas tropicales. II. Frutas de las especies de *Carica*. **Alimentaria**, v.35, n.286, 27-40; 1997.

OTT, A.; FAY, L.B.; CHAINTREAU, A. Determination and origin of the aroma impact compounds of yogurt flavor. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**; v. 45, p.850-858; 1997.

PELISSIER, Y.; MARION, Ch.; KONE, D.; LAMATY, G.; MENU, Ch.; BESSIERE, J.M. Volatile components of *Annona muricata* L. **Journal of Essential Oil Research**, v.6, p.411-414; 1994.

PERYAM, D.R.; PILGRIM, F.J. Hedonic scale method food preferences. **Food Technology**, v.11, n.9, p.9-14; 1957.

PIGGOT, J.R. Relating sensory and chemical data to understand flavor. **Jornal of Sensory Studies**; v.4, p.261-272; 1990.

PINO, J.A. Los constituyentes volatiles de las frutas tropicales. IV. Kivi, Carambola y Mangostán. **Alimentaria**, v.35, n.286, 47-54; 1997.

POLLIEN, P.; OTT, A.; MONTIGON, F.; BAUMGARTNER, M.; MUNOZ-BOX, R.; CHAINTREAU, A. Hyphenated headspace-gas chromatography-sniffing technique: screening of impact odorants and quantitative aromagram comparisons. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**; v. 45, p. 2630-2637; 1997.

REED, J.B.; HENDRIX JR., C.L. Processing of natural citrus oils and flavor. In: Nagy, S.; Chen, C.S.; Shaw, P.E. Eds **Fruit Juice Processing Technology**. Aubundale: Agscience, 1993, p.83-109.

RODRIGUEZ-AMAYA. D.B. Rotas bioquímicas e químicas para a formação de compostos voláteis em alimentos. IN: **Aroma e Sabor de Alimentos: temas atuais**. FRANCO, M.R.B. (Ed.). Cap 13. p.177-194. Livraria Varela. São Paulo, 2004.

ROSA, S.E.S.; COSENZA, J.P.; LEÃO, L.T.S. **Panorama do setor de bebidas no Brasil**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.23, p.101-150. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set2304.pdf>>. Acesso em: 22 abr. 2007.

SAS[®] (2000) Statistical Analytical System – SAS[®] Institute Inc, SAS Campus Drive, Cary, North Carolina, USA. Version 8.0.

SCHIEBERLE, P.; GROSCH, W. Identification of potent flavor compounds formed in an aqueous lemon oil/citric acid emulsion. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**; v. 36, p.797-800; 1988.

SEAGRI (SECRETARIA DA AGRICULTURA, IRRIGAÇÃO E REFORMA AGRÁRIA). **Novas técnicas levam Ceará a obter produção recorde**. Disponível em: <<http://www.seagri.ba.gov.br/noticias>>. Acesso em: 10 abr. 2007.

SHAW, P.E. Fruits II. In: Maarse, H. (Ed.). **Volatile compounds in Foods and Beverages**. New York: Marcel Dekker, 1991, p.305-327.

STEVENS, D. S. On the psychophysical law. **The Psychological Review**, v. 64, p.153-147. 1957

STEVENS, S. S. To honor Fechner and repeal his law. **Science.**, v. 133, p. 80-86. 1961.

STONE, H.; SIDEL, J.L. In: **Sensory Evaluation Practices** (H. Stone and J.L. Sidel, eds.), Academic Press, Inc., Boston, 1993.

TAKEOKA, G.R.; GUNTERT, M.; FLATH, R.A.; WURZ, R.E.; JENNINGS, J.W. Volatile constituents of kiwi fruit (*Actinidia chinensis* Planch.). **Journal of Agriculture and Food Chemistry**; v.34, p.576-578; 1986.

UMANO, K.; HAGI, Y.; NAKAHARA, K.; SHOJI, A.; SHIBAMOTO, T. Volatile constituents of green and ripened pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr.). **Journal of Agriculture and Food Chemistry**; v.40, p.599-603; 1992.

VALIM, M.F.; ROUSEFF, R.L.; LIN, J. Gas chromatographic-olfatometric characterization of aroma compounds in two types of cashew apple nectar. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v,51, p,1010-1015; 2003.

VILELA, P. **Castanha de caju**. SEBRAE. Disponível em: <<http://www.portal.sebrae.com.br/setor/fruticultura/o-setor/frutas/castanha-de-caju>>. Acesso em: 10 abr. 2007.

ANEXO 1

Fragmentos de íons dos compostos voláteis presentes na *water phase* de caju e índices de Kováts encontrados em literatura.

Composto	IK lit*	M/Z (intensidade relativa)
propanoato de etila	950	57(100)43(9)74(9)75(9)102(5)44(4)442(4)46(3)
isobutirato de etila	955	43(100)41(30)71(23)42(15)45(12)39(10)88(7)89(3)116(3)
2,3-butanediona	970	43(100)57(11)86(8)44(3)39(1)53(1)
2-metil-butanoato de metila	1022	57(100)41(85)88(63)56(24)39(20)85(18)44(15)55(14)
isovalerato de metila	1023	74(100)43(98)41(68)59(52)57(37)39(33)85(27)42(22)55(12)
butanoato de etila	1028	43(100)41(55)71(55)88(30)39(30)42(28)45(22)60(17)70(16)
metil butenol	986	43(100)41(63)42(55)71(51)59(39)39(37)60(17)45(14)
2-metil-butanoato de etila	1057	57(100)41(68)102(33)85(20)74(17)56(17)45(14)55(10)
2,3-pentanediona	1044	43(100)57(45)41(14)44(10)102(6)100(5)85(4)
isovalerato de etila	1073	57(100)41(96)88(93)43(74)85(62)60(67)42(39)70(31)
hexanal	1085	44(100)41(75)56(58)43(56)57(38)39(29)45(21)55(14)
2-metil-1-propanol	1099	43(100)41(77)42(68)39(23)55(6)56(5)40(5)74(4)
<i>trans</i> -2-butenato de metila	1103	69(100)39(48)85(23)59(7)100(9)40(7)70(5)
3-pentanol	1157	59(100)44(33)41(38)40(17)57(10)42(10)45(8)49(7)
Acetato de isoamila	1117	43(100)55(42)70(25)41(19)42(18)39(14)61(8)56(4)
2-metil-4-pentenal	ne	41(100)39(29)69(17)55(18)43(16)57(8)44(7)
1-butanol	1145	41(100)56(86)43(68)42(41)55(19)44(10)40(10)57(6)
<i>trans</i> -2-butenato de etila (crotonato de etila)	1169	69(100)99(22)41(55)39(42)40(8)42(8)45(8)86(4)57(4)
1-penten-3-ol	1130	57(100)44(12)43(11)39(11)40(7)55(7)53(5)58(5)
3-buten-1-ol	1137	42(100)43(48)39(31)44(11)54(7)70(7)55(6)61(6)
3-metil-pentanoato de etila	1181	43(100)60(41)88(62)41(33)70(21)71(21)99(21)61(27)
2-etil-acrilato de metila	ne	55(100)83(31)39(32)74(26)43(25)53(21)59(19)54(17)
<i>trans</i> -2-hexenal	1214	41(100)39(67)55(62)42(43)83(37)57(32)69(28)56(20)
3-metil-1-butanol	1237	55(100)41(86)42(86)43(62)70(40)39(29)57(25)56(17)
hexanoato de etila	1222	43(100)55(97)88(60)41(46)60(38)83(35)42(32)39(39)
<i>trans</i> -2-metil-2-butenato de etila (tiglato de etila)	1229	55(100)83(45)39(27)113(15)100(13)53(14)54(14)82(10)
1-pentanol	1255	42(100)41(69)55(60)43(25)70(20)39(18)57(13)56(11)
3-hidroxi-2-butanona	1287	45(100)43(61)42(6)88(3)46(2)41(2)73(1)
<i>trans</i> -3-hexenoato de etila	1287	41(100)69(39)68(29)55(15)39(26)71(12)42(11)53(9)
<i>trans</i> -2-penten-1-ol	1321	57(100)39(29)41(33)44(29)53(8)42(7)43(5)58(7)
4-metil-1-pentanol	1282	56(100)41(84)43(55)42(52)69(27)55(14)39(18)57(7)
3-metil-1-pentanol	1297	56(100)41(93)55(71)69(45)57(22)39(25)42(22)45(11)
<i>trans</i> -2-hexenoato de etila	1328	55(100)41(54)45(41)73(36)43(26)42(25)97(26)99(26)
1-hexanol	1360	56(100)43(68)41(63)55(56)69(22)39(19)57(8)
<i>trans</i> -3-hexen-1-ol	1386	41(100)67(32)55(28)69(15)82(14)39(26)42(21)53(8)
NI (pico 38)	-	43(100)87(6)45(5)44(3)55(1)86(1)

ANEXO 1

Continuação. Fragmentos de íons dos compostos voláteis presentes na *water phase* de caju e índices de Kováts encontrados em literatura.

<i>cis</i> -3-hexen-1-ol	1391	41(100)67(48)55(31)39(30)42(24)82(16)57(10)69(10)
3-hidroxi-3-metil butanoato de etila	ne	43(100)59(63)60(15)85(24)42(14)41(11)45(9)131(8)
<i>trans</i> -2-hexenol	1377	57(100)41(62)43(28)39(25)44(21)67(12)55(11)82(10)
NI (42)	-	45(100)57(74)41(35)43(30)39(9)85(10)71(7)55(5)
octanoato de etila	1436	88(100)41(62)43(48)55(43)57(45)60(40)70(32)42(27)
ácido acético	1450	43(100)45(97)60(42)42(20)44(9)41(8)40(3)69(1)
furaldeído	1449	39(100)95(63)96(61)38(34)37(20)40(10)67(9)42(8)
heptanol	1467	41(100)56(78)55(72)43(78)70(57)42(59)69(30)39(25)
2-hidroxi-3-metil pentanoato de metila	ne	45(100)41(53)90(57)87(34)57(23)69(19)43(15)39(15)
2-etil-hexanol	1487	57(100)41(43)43(38)55(35)56(23)61(15)70(12)83(12)
NI (pico 49)	-	45(100)87(43)76(35)41(38)69(22)57(20)43(14)39(9)
2-hidroxi-4-metil pentanoato de metila	ne	43(100)69(80)41(60)45(63)87(37)39(19)44(18)57(12)
2-hidroxi-4-metil pentanoato de etila	1547	69(100)43(88)45(62)41(44)87(42)44(15)39(13)57(12)
ácido isobutírico	1563	43(100)41(60)39(19)42(18)45(16)73(18)55(12)56(9)
1-octanol	1553	41(100)43(95)56(72)55(70)42(52)69(29)70(27)57(25)
2-hidroxi hexanoato etila	1624	69(100)41(81)87(45)43(39)45(22)57(19)44(14)39(13)
acetofenona	1627	77(100)105(88)51(61)43(40)50(27)120(22)39(17)52(10)
decanoato de etila	1636	88(100)41(85)43(55)57(53)70(30)101(29)55(30)73(26)
ácido 3-metil-butanóico	1665	60(100)43(45)41(46)45(27)87(10)39(20)61(6)57(5)
ácido 2-metil-butanóico	1674	74(100)41(82)57(67)60(67)87(26)45(30)43(25)39(24)
3-hidroxi-hexanoato de etila	1677	43(100)71(60)117(30)55(30)60(23)41(23)42(22)89(21)
gama-hexalactona	1750	85(100)57(36)42(37)56(32)41(25)55(26)39(18)70(13)
acetato de 2-feniletila	1785	43(100)104(57)91(12)39(8)51(9)65(7)77(7)78(7)
ácido hexanóico	1829	60(100)41(40)73(33)43(28)55(21)39(20)45(21)87(9)
álcool benzílico	1865	79(100)108(54)77(60)107(40)51(50)50(27)39(25)53(17)
fenil etil álcool	1859	91(100)92(56)65(27)39(21)122(16)51(14)50(7)77(6)78(5)
acetato de 3-fenilpropila	ne	43(100)117(84)118(68)91(45)65(15)51(14)39(14)77(10)
NI (pico 66)	-	60(100)41(67)43(60)73(59)55(38)39(27)45(23)57(22)
gama-nonactona	2042	85(100)56(15)55(14)41(19)43(13)39(11)57(9)42(8)
3-fenil-propanol	1993	91(100)117(76)92(49)118(42)51(30)39(28)65(28)
ácido octanóico	2083	60(100)43(58)41(54)73(48)55(38)39(22)42(18)101(13)
cinamato de etila	2139	131(100)103(63)77(51)51(50)176(21)147(14)148(14)104(18)
ácido nonanóico	2202	60(100)41(70)73(59)57(60)43(54)55(44)39(24)42(18)
ácido decanóico	2361	60(100)41(80)43(70)73(68)55(57)57(46)71(26)39(23)
gama-dodecalactona	2384	85(100)55(30)41(37)43(25)56(23)57(21)42(10)39(10)
NI (pico 74)	-	105(100)77(100)122(70)51(70)50(42)39(17)52(14)74(10)
ácido undecanóico	2407	60(100)43(99)41(95)73(81)55(64)57(59)42(28)71(22)
ácido fenil acético	2551	91(100)136(20)65(21)39(21)51(11)45(10)41(9)63(9)

* Índice de Kováts encontrado em literatura em coluna capilar de fase estacionária DB-Wax.

ANEXO 2

Diferença entre os totais de ordenação dos doze compostos voláteis de maior importância odorífera no extrato da *water phase* de caju. Valores de ordenação obtidos a partir da intensidade média conferida pelos cinco julgadores a cada composto percebido no efluente cromatográfico (NEWELL e MAC FARLANE, 1987).

Compostos		ácidos 2- metil- butanóico + 3-metil- butan.	ácido acético	2-hidroxi- hexanoato de etila	acetofenona	2-metil- 4- pental	heptanol	<i>t</i> -3- hexenol	<i>t</i> -2- hexenal	3-metil- 1- butanol	octanol	2-metil butanoato etila	crotonato etila
	Total	60	47	34	26	22	20	18	17	14	12	11	9
Ácido 2-metil- butanóico + ácido 3- metil-butanóico	60	-	13^{ns}	26^{ns}	34^{ns}	38*	40*	42*	43*	46*	48*	49*	51*
ácido acético	47	-	-	13 ^{ns}	21 ^{ns}	25 ^{ns}	27 ^{ns}	29 ^{ns}	30 ^{ns}	33 ^{ns}	35 ^{ns}	36 ^{ns}	38*
2-hidroxi-hexanoato de etila	34	-	-	-	8 ^{ns}	12 ^{ns}	14 ^{ns}	16 ^{ns}	17 ^{ns}	20 ^{ns}	12 ^{ns}	13 ^{ns}	15 ^{ns}
acetofenona	26	-	-	-	-	4 ^{ns}	6 ^{ns}	8 ^{ns}	9 ^{ns}	12 ^{ns}	14 ^{ns}	15 ^{ns}	17 ^{ns}
2-metil-4-pental	22	-	-	-	-	-	2 ^{ns}	4 ^{ns}	5 ^{ns}	8 ^{ns}	10 ^{ns}	11 ^{ns}	13 ^{ns}
heptanol	20	-	-	-	-	-	-	2 ^{ns}	3 ^{ns}	6 ^{ns}	8 ^{ns}	9 ^{ns}	11 ^{ns}
<i>t</i> -3-hexenol	18	-	-	-	-	-	-	-	1 ^{ns}	4 ^{ns}	6 ^{ns}	7 ^{ns}	9 ^{ns}
<i>t</i> -2-hexenal	17	-	-	-	-	-	-	-	-	3 ^{ns}	5 ^{ns}	6 ^{ns}	8 ^{ns}
3-metil-1-butanol	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2 ^{ns}	3 ^{ns}	5 ^{ns}
octanol	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1 ^{ns}	3 ^{ns}
2-metil-butanoato de etila	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2 ^{ns}

* voláteis diferem entre si, em importância odorífera, a $p < 0,05$. ^{ns} não existe diferença significativa entre voláteis a $p < 0,05$.

ANEXO 3

Fragmentos de íons dos compostos voláteis presentes no condensado aquoso de caju e índices de Kováts encontrados em literatura.

IK lit*	Composto ¹	m/z
963	2,3-butanediona	43(100)42(8)57(7)86(7)41(3)39(2)44(3)
1060	isovalerato de etila	57(100)60(77)41(77)88(83)85(57)61(52)43(52)42(47)
1054	isobutanol	43(100)41(92)42(76)39(41)45(8)55(7)57(7)40(4)
1113	butanol	41(100)56(95)43(67)42(54)39(28)44(22)83(14)49(10)
ne	crotonato de vinila	69(100)41(72)39(55)45(13)99(12)84(11)47(10)42(7)
1237	3-metil-1-butanol	55(100)42(92)41(85)43(67)70(35)39(29)57(25)45(19)
1260	pentanol	42(100)55(68)41(67)39(25)70(21)43(21)56(20)57(18)
1285	3-hidroxi-2-butanona	45(100)43(63)42(7)44(6)40(3)41(2)46(2)88(2)
1282	4-metil-1-pentanol	56(100)42(59)41(75)43(29)55(20)39(27)69(16)57(16)
ne	<i>cis</i> -3-penten-1-ol	57(100)41(49)39(46)55(28)68(21)44(20)43(18)42(17)
1297	3-metil-1-pentanol	56(100)41(74)43(52)69(46)55(64)39(30)57(36)45(14)
1358	2-hidroxi-propanoato de etila	45(100)43(8)44(6)75(4)46(3)47(2)42(2)
1362	hexanol	56(100)43(68)41(60)55(53)42(50)44(29)39(20)40(19)
1386	<i>trans</i> -3-hexen-1-ol	41(100)67(34)39(29)55(29)42(22)82(19)69(18)57(15)
1391	<i>cis</i> -3-hexen-1-ol	41(100)67(44)55(31)39(29)42(28)57(18)82(15)43(18)
ne	3-hidroxi-3-metil-butanoato de etila	43(100)59(69)85(24)60(18)42(16)41(13)61(11)88(9)
1450	ácido acético	45(100)43(99)60(47)42(21)44(12)41(6)40(5)46(1)
1513	3-hidroxi-butanoato de etila	43(100)45(84)42(37)60(30)71(21)87(18)88(17)61(13)
ne	2-hidroxi-4-metil-pentanoato de metila	43(100)45(61)44(60)69(60)41(54)40(32)87(30)
1523	ácido propanóico	45(100)74(58)73(45)57(33)55(23)56(23)46(11)44(10)
1547	2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila	43(100)69(94)45(73)41(50)87(41)44(18)39(15)57(11)
1553	octanol	41(100)56(90)43(77)55(72)42(54)69(47)70(36)84(28)
1563	ácido 2-metil-propanóico	43(100)41(40)45(27)73(16)39(14)42(11)55(4)88(6)
1671	ácido butanóico	60(100)43(54)41(50)45(30)39(26)42(20)87(12)
1674	ácido-2-metil-butanóico	41(100)74(82)57(58)39(34)45(31)60(24)56(17)87(19)
1750	gama-hexalactona	85(100)57(37)42(36)56(31)55(20)41(18)39(16)70(11)86(11)
1829	ácido hexanóico	60(100)41(46)43(38)73(34)55(33)39(31)45(28)42(21)
1925	2-fenil-etanol	91(100)92(57)65(27)39(23)51(16)122(16)63(8)43(13)
1962	Ácido <i>trans</i> -2-hexenóico	42(100)41(86)73(67)39(63)55(58)68(27)99(23)43(39)45(20)
-	NI	45(100)43(62)57(54)41(27)71(25)44(20)55(20)85(15)
>2100	Ácido benzóico	105(100)77(86)122(78)51(41)50(24)39(10)52(9)74(7)
-	NI	45(100)43(88)105(78)57(78)41(75)149(74)77(70)51(65)
2650	ácido hidrocínamico	91(100)104(47)150(23)51(30)39(18)77(18)78(18)65(16)

* Índice de kovats encontrado em literatura em coluna de fase estacionária DB-Wax.

ANEXO 4

Fragmentos de íons dos compostos voláteis presentes na essência de caju (essência 1), índices de Kováts encontrados em literatura e fase líquida da coluna que o composto foi identificado: DB-Wax e/ou DB-1.

Composto	IKlit*	Coluna de identificação	m/z
etanol	929	DB-Wax	45(100) 46 (41) 43 (40) 44 (17) 42 (13) 41 (5) 40 (5)
NI	-	-	45 (100) 43 (84) 42 (81) 41 (54) 75 (49) 40 (34) 59 (33) 46 (32)
propanol	1037	DB-Wax/DB1	42 (100) 40 (73) 59 (54) 43 (36) 39 (36) 60 (32) 45 (19) 44 (13)
hexanal	1085	DB-Wax	44 (100) 41 (78) 43 (76) 45 (43) 56 (38) 57 (28) 39 (25) 40 (22)
isobutanol	1072	DB-Wax/DB1	43 (100) 41 (84) 42 (69) 39 (25) 44 (7) 55 (6) 56 (6) 45 (4)
3-pentanol	1157	DB-Wax	44 (100) 43 (69) 40 (68) 41 (59) 59 (44) 42 (31) 39 (23) 46 (16)
crotonato de etila	1169	DB-Wax/DB1	69 (100) 44 (89) 41 (75) 39 (70) 42 (61) 40 (60) 45 (55) 99 (27)
heptanal	1186	DB-Wax	44 (100) 43 (63) 45 (46) 41 (45) 40 (45) 39 (23) 55 (22) 70 (20)
butanol	1148	DB-Wax/DB1	41 (100) 43 (89) 45 (82) 56 (58) 39 (28) 44 (25) 55 (16) 47 (14)
1-penten-3-ol	1130	DB-Wax/DB1	57 (100) 43 (21) 41 (19) 45 (14) 44 (13) 39 (14) 53 (4) 56 (4)
trans-2-hexenal	1214	DB-Wax	41 (100) 44 (92) 39 (71) 43 (56) 42 (50) 55 (44) 45 (36) 57 (24)
2-metil-1-butanol+3-metil-1-butanol	1208/1237	DB-Wax/DB1	41 (100) 56 (52) 57 (48) 39 (20) 55 (20) 42 (18) 43 (16) 45 (8)
octanal	1278	DB-Wax	44 (100) 43 (65) 41 (54) 40 (49) 42 (36) 55 (28) 57 (26) 69 (14)
pentanol	1255	DB-Wax/DB1	42 (100) 41 (68) 55 (46) 43 (23) 39 (17) 70 (20) 57 (10) 59 (9)
acetato de cis-3-hexen-1-ol	1351	DB-Wax	44 (100) 43 (89) 40 (70) 45 (31) 41 (29) 42 (25) 67 (20) 82 (15)
3-hidroxi-2-butanona	1287	DB-Wax/DB1	45 (100) 43 (73) 40 (4) 46 (3) 88 (3) 41 (3) 39 (2) 55 (1)
2-hexenoato de etila	1328	DB-Wax	44 (100) 41 (60) 43 (54) 55 (52) 42 (29) 99 (21) 73 (19) 69 (12)
4-metil-1-pentanol	1282	DB-Wax/DB1	41 (100) 56 (90) 42 (68) 43 (80) 45 (22) 39 (20) 55 (18)
trans-2-penten-1-ol	1321	DB-Wax	57 (100) 44 (65) 41 (56) 39 (47) 45 (20) 55 (18) 53 (14) 58 (8)
3-metil-1-pentanol	1297	DB-Wax/DB1	41 (100) 43 (75) 56 (83) 69 (38) 55 (56) 42 (26) 57 (19) 39 (25)
nonanal	1382	DB-Wax	44 (100) 41 (40) 40 (43) 57 (29) 56 (22) 55 (19) 45 (21) 82 (13)
hexanol	1360	DB-Wax/DB1	56 (100) 43 (96) 41 (82) 42 (70) 55 (56) 69 (23) 39 (23) 44 (11)
cis-3-hexen-1-ol	1391	DB-Wax/DB1	41 (100) 55 (23) 39 (29) 42 (24) 67 (36) 82 (15) 44 (9) 43 (9)
trans-2-hexenol	1377	DB-Wax/DB1	57 (100) 41 (73) 44 (36) 43 (30) 39 (31) 42 (15) 67 (13) 82 (13)
5-hexen-1-ol	ne	DB-Wax/DB1	41 (100) 43 (77) 54 (69) 39 (60) 55 (52) 42 (49) 67 (46) 44 (43)
ácido acético	1450	DB-Wax/DB1	45 (100) 43 (96) 60 (33) 42 (21) 41 (7) 40 (3) 46 (1) 36 (1)
heptanol	1467	DB-Wax/DB1	43 (100) 41 (97) 56 (64) 55 (57) 70 (47) 44 (33) 69 (26) 45 (22)
benzaldeído	1495	DB-Wax/DB1	44 (100) 77 (77) 40 (62) 51 (55) 43 (49) 105 (48) 106 (45) 50(33)

ANEXO 4

Continuação. Fragmentos de íons dos compostos voláteis presentes na essência de caju (essência 1), índices de Kováts encontrados em literatura e fase líquida da coluna que o composto foi identificado: DB-Wax e/ou DB-1.

2-etil-hexanol	1487	DB-Wax	43 (100) 57 (96) 41 (61) 55 (32) 40 (41) 56 (27)
2-hidroxi-4-metil pentanoato de etila	1547	DB-Wax/DB1	43 (100) 45 (71) 69 (71) 41 (48) 87 (33) 44 (21) 76 (7) 57 (7)
linalol	1537	DB-Wax/DB1	43 (100) 41 (87) 71 (51) 55 (46) 93 (30) 69 (22) 80 (18) 44 (18)
octanol	1534	DB-Wax/DB1	41 (100) 43 (77) 56 (67) 55 (54) 69 (31) 70 (27) 44 (22) 39 (21)
4-terpineol	1601	DB-Wax/DB1	43 (100) 71 (78) 41 (52) 93 (28) 40 (26) 39 (25) 111 (22)
acetofenona	1627	DB-Wax/DB1	77 (98) 43 (100) 44 (95) 105 (90) 51 (64) 40 (56) 50 (26) 41 (25)
β-terpineol	1646	DB-Wax/DB1	43 (100) 44 (93) 40 (63) 71 (34) 39 (24) 93 (22) 55 (19) 69 (17) 105 (100) 44 (99) 77 (74) 40 (45) 51 (45) 122 (30) 45 (14) 150 (14)
benzoato de etila	1647	DB-Wax/DB1	
nonanol	1624	DB-Wax/DB1	43 (100) 41 (98) 56 (70) 55 (66) 42 (49) 70 (37) 69 (34) 44 (23)
citronelol	1722	DB-Wax	41 (100) 43 (68) 71 (56) 55 (44) 69 (31) 67 (23) 81 (19) 56 (18)
α-terpineol	1685	DB-Wax/DB1	59 (100) 43 (92) 93 (42) 81 (35) 41 (37) 39 (25) 121 (23) 67 (19)
mircenol	1631	DB-Wax	43 (100) 59 (41) 93 (24) 79 (23) 41 (23) 91 (22) 39 (22) 81 (18)
carvona	1715	DB-Wax/DB1	82 (100) 54 (65) 39 (64) 41 (49) 93 (24) 44 (21) 53 (22) 108 (19)
NI (IK 1720)	-	-	44 (100) 43 (64) 40 (58) 39 (32) 41 (30) 91 (28) 119 (28) 84 (21)
1-decanol	1765	DB-Wax	43 (100) 41 (74) 44 (68) 40 (44) 55 (44) 42 (32) 68 (28) 70 (28)
acetato de 2-fenil etila	1785	DB-wax/DB1	43 (100) 104 (45) 44 (15) 40 (9) 39 (7) 51 (6) 78 (5) 105 (5)
cis-geraniol	1757	DB-Wax/DB1	41 (100) 43 (96) 44 (92) 40 (54) 69 (37) 120 (16) 93 (15) 55 (18)
trans-2-nonen-1- ol	1771	DB-Wax	43 (100) 57 (93) 41 (83) 55 (45) 39 (29) 44 (27) 54 (26) 56 (24)
trans-carveol	1839	DB-Wax/DB1	41 (100) 43 (78) 109 (72) 44 (59) 39 (68) 44 (59) 55 (49) 84 (56)
p-cimen-8ol	1838	DB-Wax	43 (100) 135 (8) 39 (7) 44 (5) 60 (5) 91 (5) 60 (5) 65 (3) 87 (2)
trans-geraniol	1847	DB-Wax/DB1	41 (100) 69 (44) 43 (38) 44 (33) 39 (20) 40 (20) 68 (9) 45 (8)
cis-carveol	1820	DB-Wax	43 (100) 44 (88) 41 (80) 39 (52) 40 (50) 84 (43) 42 (28)
acetato de 3- fenilpropila	1926	DB-Wax/DB1	43 (100) 117 (71) 118 (58) 91 (38) 39 (15) 51 (12) 65 (12)
NI (IK 2029)	-	-	43 (100) 60 (51) 41 (45) 55 (22) 39 (22) 45 (20) 73 (20) 79 (13)
ácido octanóico	1924	DB-Wax	60 (100) 43 (95) 73 (49) 55 (41) 39 (25) 101 (12) 85 (11) 87 (11) 107 (100) 108 (77) 77 (41) 39 (37) 79 (32) 51 (29) 53 (27) 50 (20)
p-cresol	2067	DB-Wax/DB1	
etil cinamato	2139	DB-Wax/DB1	131 (100) 103 (63) 77 (61) 51 60 50 20 104 18 176 16 41 14
NI (IK 2216)	-	-	43 (100) 41 (25) 71 (24) 109 (18) 67 (15) 39 (13) 55 (12) 108 (8)
ácido decanóico	2361	DB-Wax	43 (100) 41 (77) 60 (70) 73 (45) 55 (36) 57 (33) 71 (19) 69 (14)
gama- dodecalactona	2384	DB-Wax	85 (100) 41 (36) 43 (32) 55 (23) 56 (17) 57 (15) 39 (10) 69 (8)

* Índice de Kováts encontrado em literatura em coluna capilar de fase estacionária DB-Wax.

ANEXO 5

Diferença entre os totais de ordenação dos doze compostos voláteis de maior importância odorífera no extrato da essência 1 de caju. Valores de ordenação obtidos a partir da intensidade média conferida pelos cinco julgadores a cada composto percebido no efluente cromatográfico (NEWELL e MAC FARLANE, 1987).

Compostos voláteis		carvona	2-metil-1-butanol	Linalol	Nonanal	2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila	Cis-geraniol	2-etil-1-hexanol	3-metil-1-butanol	3-hidroxi-2-butanona	Crotonato de etila	Octano 1	t-2-penten-1-ol + 3-metil-1-pentanol
	Total	48	39	37	37	32	31	26	21	11	11	9	7
carvona	48	-	9^{ns}	11^{ns}	11^{ns}	16^{ns}	17^{ns}	22^{ns}	27^{ns}	37*	37*	39*	41*
2-metil-1-butanol	39	-	-	2 ^{ns}	2 ^{ns}	7 ^{ns}	8 ^{ns}	13 ^{ns}	18 ^{ns}	28 ^{ns}	28 ^{ns}	30 ^{ns}	32 ^{ns}
linalol	37	-	-	-	0 ^{ns}	5 ^{ns}	6 ^{ns}	11 ^{ns}	16 ^{ns}	26 ^{ns}	26 ^{ns}	28 ^{ns}	30 ^{ns}
nonanal	37	-	-	-	-	5 ^{ns}	6 ^{ns}	11 ^{ns}	16 ^{ns}	26 ^{ns}	26 ^{ns}	28 ^{ns}	30 ^{ns}
2-hidroxi-4-metil-pentanoato de etila	32	-	-	-	-	-	1 ^{ns}	6 ^{ns}	11 ^{ns}	21 ^{ns}	21 ^{ns}	23 ^{ns}	25 ^{ns}
Cis-geraniol	31	-	-	-	-	-	-	5 ^{ns}	10 ^{ns}	20 ^{ns}	20 ^{ns}	22 ^{ns}	24 ^{ns}
2etil-1-hexanol	26	-	-	-	-	-	-	-	5 ^{ns}	15 ^{ns}	15 ^{ns}	17 ^{ns}	19 ^{ns}
3-metil-1-butanol	21	-	-	-	-	-	-	-	-	10 ^{ns}	10 ^{ns}	12 ^{ns}	14 ^{ns}
3-hidroxi-2-butanona	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 ^{ns}	2 ^{ns}	4 ^{ns}
Crotonato de etila	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2 ^{ns}	4 ^{ns}
octanol	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2 ^{ns}

* voláteis diferem entre si, em importância odorífera, a $p < 0,05$. ^{ns} não existe diferença significativa entre voláteis a $p < 0,05$.